كيمياء اللانثانيدات والأكتنيدات

عبد العزيز إبراهيم الواصل

أستاذ الكيمياء غير العضوية

معتصم إبراهيم خليل

أستاذ الكيمياء غير العضوية

العبيكان

Obeikan

مقدمة المؤلفين

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله، نحمده سبحانه الذي وفقنا لتأليف هذا الكتاب في موضوع تعاني المكتبة العربية فيه من نقص شديد، وما نرجوه أن يكون في جهدنا المتواضع إضافة نافعة في مجال كيمياء اللانثانيدات الذي يعد أحد فروع الكيمياء غير العضوية.

ندرك تعذر شمولية هذا الكتاب لجميع موضوعات مجموعتي عناصر اللانثانيدات والأكتنيدات، ولكنا حاولنا جهدنا عند إعداده أن يتضمن أهمها، فكانت البداية بإعطاء لمحة موجزة عن مجموعتي العناصر شملت خواصهما العامة ومقارنتهما بالعناصر الانتقالية، تلا ذلك الحديث عن الترتيب الإلكتروني للعناصر اللانثانية وما يترتب عليه من نتائج وإيجاز عن المركبات اللانثانية وطرق فصلها، فنبذة عن الأكتنيدات شملت خواصها ومركباتها وكيميائها النووية.

نود أن نتوجه بالشكر الجزيل لكل من سعادة / الأستاذة الدكتورة ناجية سالم كبير، وسعادة / الدكتور جمال عبد الحليم الشرقاوي، وسعادة/ الدكتور عبد اللطيف محمد الغيث؛ لما قاموا به من جهد في تحكيم هذا الكتاب وللملاحظات القيمة التي أبدوها، كما لا يفوتنا أن نقدم شكرنا وتقديرنا لزملائنا بقسم الكيمياء بجامعة الملك سعود على ما وجدنا منهم من دعم ومساندة.

وأخيراً نرجو من زملائنا الكرام والطلاب الأعزاء ألا يبخلوا علينا بملاحظاتهم ومقترحاتهم شاكرين لهم سلفا أية ملاحظة يبدونها لأخذها بعين الاعتبار في الطبعات القادمة.

المؤلفان

مقدمة الطبعة الثالثة

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول لله وبعد، فبعون من الله وتوفيقه تصدر الطبعة الثالثة من كتابنا "**اللانثانيدات والأكتنيدات**"، بعد أن جرى تصويب العديد من الأخطاء المطبعية، وإجراء بعض التعديلات على معظم أجزاء الكتاب وبالأخص على الفصل الثاني ليكون أكثر وضوحاً وسلاسة، وكذلك إضافة عدد من المراجع حديثة النشر.

نتقدم بوافر الشكر والتقدير للأستاذ عبدالله محمد العتيبي لما بذله من جهد في مراجعة مسودة الكتاب، والأستاذ ناصر عبدالسلام لجهده المتميز في طباعة مسودة الكتاب، والأخوة والأخوات من الزملاء الذين وافونا بملاحظاتهم. راجين أن ألا يبخلوا علينا بملاحظاتهم على هذه الطبعة ليمكن أخذ تلك الملاحظات بالاعتبار في الطبعات القادمة.

المؤلفان

المحتويات

الفصل الثالث

الفصل الأول

الفصل الأول

١ – مقدمـــة

١ – ١ تمهيد:

١ – ٢ اللانثانيدات والأكتنيدات The Lanthanides And Actinides

يقسم الجدول الدوري الحديث إلى مجموعات ودورات وقطاعات، والمجموعات (groups) خطوط رأسية ، وتنقسم هذه بدورها إلى مجموعتين فرعيتين هما (A, B) يقع في المجموعة الفرعية (A) جميع عناصر المجموعات الرئيسـة ابتـداءً مـن المجموعة الفرعية الأولى (IB) إلى المجموعة الفرعية الثامنة (VIII A)، بينما يقـع في المجموعات الفرعية (B) من الأولى وحتى الثامنة جميع العناصـر الانتقاليـة ومجموعتا عناصر اللانثانيدات والأكتنيدات. والتقسيم الثاني للجدول الدوري هـو تقسيمه إلى دورات (Periods) وهي الخطوط الأفقية، ويقسم الجدول الدوري إلـى سبع دورات يمثل بداية كل دورة غلاف الكتروني جديد، أما التقسيم الثالث والأخير للجدول فهو التقسيم إلى قطاعات (Blocks)، وهذه القطاعـات هـي (s, p, d, f). ويعنينا هنا القطاع (f) الذي يشغل بمجموعتي عناصر اللانثانيـدات والأكتنيـدات، ويمكن تجزئة هذا القطاع إلى صفين. يشغل الصف الأول منه مجموعة عناصـر اللانثانيدات (The Lanthanides) وهي مجموعة مكونة من أربعة عشـر عنصـراً يمتلئ فيها تدريجياً الغليف (4f) بالإلكترونات، ويضاف لهذه المجموعـة عنصـر

اللانثانيوم (La) الواقع في القطاع (d) الذي تنسب إليه هذه المجموعة من العناصر، وعنصرا السكانديوم (Sc) والييتريوم (Y) اللذان يقعان في القطاع (d) لتكوّن معاً العناصر اللانثانية. أما الصف الثاني من هذا القطاع فتشغله المجموعة الأخرى من العناصر وهي مجموعة الأكتنيدات (The Actinides)، وتضم هذه المجموعة أيضاً أربعة عشر عنصراً وهي العناصر التى يمتلئ فيها الغليف (5f)، وعنصر آخر هو الأكتينيوم (Ac) واقع في القطاع (d)، وهو العنصر الذي تنسب إليه هذه المجموعة من العناصر .

وعلى الرغم من أن اكتشاف العناصر اللانثانية والأكتينية يعود إلى أواخر القرن الثامن عشر الميلادي إلا أنها لم تنل الحظ الوافر من الدراسة والبحث إلا في النصف الثاني من القرن العشرين تقريباً، مثال ذلك الدراسات التي أجريت وتجرى الآن على المركبات العضو معدنية للعناصر الانتقالية الداخلية، ومن ناحية أخرى يطيب لبعض الكيميائيين الإشارة إلى العناصر اللانثانية والأكتينية بأنها غير متوقعة، وأنها مختلفة عن العناصر الأخرى. ويمكن القول أن عنصر اليورانيوم (U) اكتسب أهمية كبيرة مع بدء الحرب العالمية الثانية، وإن هذه الأهمية زادت لإمكانية استخدامه في صناعة الأسلحة النووية، ووقوداً نووياً.

تعود البدايات الأولى لاكتشاف عناصر اللانثانيدات إلى الربع الأخير من القرن الثامن عشر الميلادي وبالتحديد في سنة (1787) على يد أحد السويدين الذي اكتشف مادتين استخلص منهما خليطاً من الأكسيد وأطلق عليهما (Ytteria) و (Ceria) ولقد مر قرن كامل لكي تفصل كل العناصر اللانثانية ويتم التعرف عليها. وبتحليل هذه الأكاسيد وُجد أن أكسيد (Ceria) يحتوي على اللانثانيوم (La) وستة عناصر أخرى هي السيريوم (Ce)، والبراسيدميوم(Pr)، والنيودميوم (Nd)، والسماريوم (Sm)، واليوربيوم (Eu)، والجادلينيوم (Gd). أما أكسيد (Ytteria) فوجد أنه يحتوي على

عناصر المجموعة الثالثه(IIIb)، وتضم السكانديوم (Sc)، واليتريوم (Y) بالإضافة لثمانية عناصر لانثانية هي: الجادلينيوم (Gd)، والتربيوم (Tb)، والديسبروزيوم (Dy)، والهولميوم (Ho)، والاربيوم (Er)، والثوليوم (Tm)، واليتيربيوم (Yb)، واللوتيتيوم (Lu)، ويستثنى من هذه المجموعة عنصر البروميثيوم (Pm) الذي لم يتم اكتشافه حتى عام (1947) عندما فُصل من النفايات الناتجة عن تفتت اليورانيوم .

١ – ٣ استخدامات اللانثانيدات

على الرغم من أن عناصر اللانثانيدات تمثل نسبة ليست بالقليلة (سدس مجموع عناصر الجدول الدوري) إلا أن الملاحظ قلة استخدامها للأغراض التجارية، ولعل ذلك يعزى لكلفتها العالية، ومن المجالات المعروفة للاستخدام في الوقت الحاضر تصنيع محاليل صلبة من كلوريد السيريوم المائي ($CeCl_3 . 6H_2O$) وعنصر لانثاني آخر يضاف بنسبة ضئيلة لزيادة قوة الماجنيسيوم وقدرته على مقاومة التآكل، والذي يستخدم في المحركات النفاثة (Jet Engines)، وتضاف المادة أيضاً لمعادن أخرى مثل: الألومنيوم المستخدم في صناعة الأسلاك الكهربائية (Electric Cables) وللنحاس عند تصنيع الموصلات (Conductors).
ويلخص الجدول (١ – ١) أهم استخدامات بعض المركبات اللانثانية.

جدول (١ – ١) أهم استخدامات بعض المركبات اللانثانية

المركب اللانثاني	مجال الاستخدام
$Ce(OH)_4$	مادة مؤكسدة
$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	مادة مؤكسدة
Mischmetal	إضافتها لخليط المعدن غير الحديدية
$Y(Eu)VO_4$	صناعة التليفزيون الملون
Pr_2O_3	صناعة الخزف
NdO_3	سائل الليزر

١ – ٤ تسمية العناصر

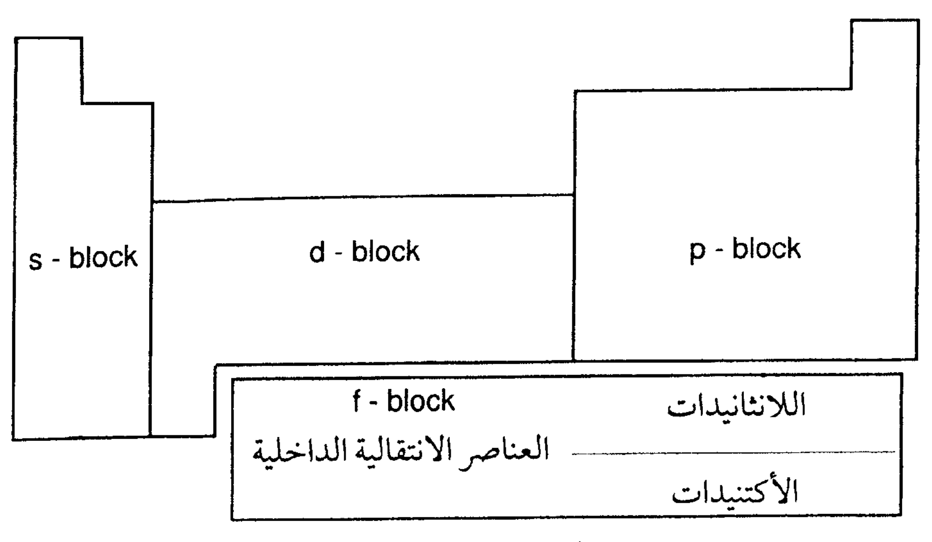
عُرفت العناصر اللانثانية بمجموعة من الأسماء منذ اكتشافها قبل قرنين تقريباً وهذه الأسماء هي:

١–٤–١ العناصر الأرضية النادرة The Rare Earth Elements

يطلق هذا الاسم لأن العناصر تم الحصول عليها أصلا على هيئة أكاسيد لمعادن نادرة نسبياً، ولأن كلمة (earth) كانت تطلق فيما مضى على الأكاسيد، ولا يـزال يستخدم هذا الاسم دلالة على ندرة العناصر اللانثانية ومصدرها.

١-٤-٢ عناصر انتقالية من النوع(f) (f) Type Transition Elements

تعود التسمية هنا من ناحية لمشابهة هذه العناصر للعناصر الانتقالية في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية، ولعل الأهم من ذلك الملء التدريجي للغلاف الرابع وبالتحديد للغليف (4f) بالإلكترونات بدلاً من الغليف (5d)، لامتلاء كل من الغليفين (5p و 5s) حيث يضاف إلكترون واحد لكل عنصر ابتداء من عنصر السيريوم (Ce) وانتهاءا بعنصر اللوتيتيوم (Lu)، ولعل هذه الإضافة التدريجية للإلكترونات في الغلاف الداخلي (Inner Shell) مسؤولة عن التشابه الكبير بين هذه العناصر والعناصر الانتقالية، ولهذا السبب فهناك من يطلق على هذه العناصر اسماً آخر هو العناصر الانتقالية الداخلية (Inner Transition Elements)، كما في شكل (١-١) التالي:



شكل ١-١ تخطيط لقطاعات الجدول الدوري.

١ – ٤ – ٣ اللانثانيدات The lanthanides

" اللانثيدات " هو الاسم الذي تعرف به هذه العناصر الآن، وهو مشتق من اسم العنصر الأول من العناصر اللانثانية، وهو عنصر اللانثانيوم ورمزه (La)، كما تعرف العناصر باسمين آخرين مشتقين من عنصر اللانثانيوم هما اللانثانونات، (The Lanthanons)، واللانثانويدات (The Lanthanoides).

١ – ٥ وجود العناصر

كما سبقت الإشارة إلى أن الأسماء المتعارف عليها للعناصر اللانثانية هي العناصر النادرة، ولعل من دلالة التسمية لهذا الاسم ضآلة الموجود منها في الطبيعة، والواقع أنه بمقارنة قيم وفرة هذه العناصر مع مثيلاتها لعناصر أخرى من مجموعات مختلفة، يلاحظ وفرة هذه العناصر كما يتضح ذلك من الجدول التالي:

جدول ١ – ٢ وفرة اللانثانيدات بالمقارنة لبعض العناصر الأخرى

اللانثانيدات			الوفرة بوحدة (ppm)		عناصر أخرى	
		العدد الذرى	اللانثانيدات	عناصر أخرى	العدد الذرى	
سكانديوم	Sc	21	5	6	4	Be
يتريوم	Y	39	28	< 3	5	B
لانثانوم	La	57	18	46.3	7	N
سيريوم	Ce	58	46	23	27	Co
برازادميوم	Pr	59	5.5	70	29	Cu
نيوديميوم	Nd	60	24	15	31	Ga
برميثيوم	Pm	61	4.5×10^{-20}	7	32	Ge
سماريوم	Sm	62	6.5	5	33	As
يوربيوم	Eu	63	1.0	1.62	35	Br
جادولينيوم	Gd	64	6.4	2.5-15	42	Mo
تربيوم	Tb	65	0.91	0.1	47	Ag
ديسبوززيوم	Dy	66	4.5	0.15	48	Cd
هوليوم	Ho	67	1.2	40	50	Sn
اربيوم	Er	68	3.0	1.0	51	Sb
ثوليوم	Tm	69	0.3	0.1	53	I
يتريوم	Yb	70	2.7	16	82	Pb
لوتيتيوم	Lu	71	0.8	0.2	83	Bi

ولهذه العناصر مصدران أساسيان هما المونازايت (Monazite) والباستنسايت (Bastnaesite) وكل منهما يحتوي على مجموعة من العناصر (جدول ١ – ٣) فالثاني مثلاً يستخدم إذا كان المراد الحصول على كميات قليلة جداً لتفادي التعامل مع عنصر الثوريوم المشع الموجود في المونازيت، والذي يتصف بدوره بأنه معدن صلب، ومقاوم للعوامل الجوية، ويوجد على الشواطئ، كما أنه (طمي) (Alluvial) مع معادن أخرى مثل: الزركون والذهب (Ilmenite Cassiterite)، ويبين جدول (١ – ٣) مصدر وتركيب بعض العناصر اللانثانية:

جدول ١ – ٣ أماكن وتراكيب بعض العناصر اللانثانية في خاماتها

المعدن	العنصر	التركيب	مكان وجوده
المونازيت MPO_4	مجموعة السيريوم	49-74 %	جنوب الهند
	Pr	5 %	البرازيل
	Nd	14 %	أستراليا
	Sm	2 %	ماليزيا
	مجموعة اليتريوم	1-4 %	
	Th	10 %	
الباستنسايت $MFCO_3$	مجموعة السيريوم	64 – 70 %	الولايات المتحدة
	مجموعة اليتريوم	1 %	الدول الاسكندنافية

١ – ٦ الأكتنيدات The Actinides

يعد عنصر اليورانيوم أول عنصر أكتيني يُكتشف، وقد تم ذلك سنة (1803) على يد العالم الألماني(Klaporth)، تلا ذلك أن اكتشف العالم السويدي برزيليوس (Berzelius) عنصر الثوريوم الذي تمكن من فصله باختزال رابع كلوريد الثوريوم باستخدام البوتاسيوم، وقد فتح بهذا الاكتشاف المجال للحصول على عنصر اليورانيوم سنة (1861) ثم بقية العناصر الأكتينية فيما بعد، ولعل مما يستحق الإشارة إليه هنا في موضوع الأكتنيدات أنه أمكن الحصول على مجموعة كبيرة من العناصر بتفاعلات نووية باستخدام عناصر أكتينية أو غير أكتينية أخرى، ومن أمثلة هذه التفاعلات:

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}\text{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U} + \gamma \qquad (1)$$

$$^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + \beta^- \qquad (2)$$

$$^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{238}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{238}_{94}\text{Pu} + \beta^- \qquad (3)$$

$$^{237}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{233}_{91}\text{Pa} + {}^{4}_{2}He \qquad (4)$$

١ – ٦ – ١ استخدامات الأكتنيدات

تستخدم العناصر الأكتينية في المفاعلات النووية ذات الأغراض المتعددة، مثال ذلك: تحول الطاقة الإشعاعية إلى كهربائية، ومن أهم النظائر المستخدمة لهذه الأغراض البلوتونيوم ($^{238}_{94}\text{Pu}$) الذي عمر النصف له ($t_{1/2}$ = 86.4 year)

والأمريكيوم ($^{242}_{95}Am$) وعمر نصفه (433 year) وكذلك الكيوريوم ($^{242}_{96}Cm$) الذي له عمر النصف (162.5 day)، وعلى أي حال فإن الطاقة الناتجة عن هذه العناصر تتناسب عكسياً مع عمر النصف لكل عنصر. يوضح الجدول أدناه إنتاج النيترونات (n /sec) ويعطي مقارنة عكسية مع عمر النصف لبعض الأنوية الأكتينية:

جدول ١-٤ الأكتنيدات مصدر للنيترونات

إنتاج النيترون* (n/sec) لكل وحدة كوري	عمر النصف	المصدر
2.0×10^6	2.4×10^4 year	$^{239}Pu - Be$
2.0×10^6	433 year	$^{241}Am - Be$
2.8×10^6	86.4 year	$^{238}Pu - Be$
3×10^6	18.1 year	$^{244}Cm - Be$
4.4×10^6	2.65 year	^{252}Cf

وفيما يلي نورد بعض الأمثلة لتفاعلات نووية وقيم أعمار النصف لبعض النظائر†:

* تفاصيل أخرى في الفصل السادس.

† تفاصيل أخرى في الفصل السادس.

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51\times10^{9}\,y \qquad (5)$$

$$^{234}_{90}Th \rightarrow ^{234}_{91}Pa + \beta^{-} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 24.1\,d \qquad (6)$$

$$^{234}_{91}Pa \rightarrow ^{234}_{92}U + \beta^{-} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 6.75\,h \qquad (7)$$

$$^{230}_{90}Th \rightarrow ^{226}_{88}Ra + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 8\times10^{4}\,y \qquad (8)$$

١ – ٧ الخواص العامة للانثانيدات والأكتنيدات

للانثانيدات والأكتنيدات خواص عامة يمكن إجمالها فيما يأتي:

١ – وقوعهما في الدورتين السادسة والسابعة من الجدول الدوري وبالتحديد في القطاع (f).

٢ – يمتلئ كل من الغليف (4f و 5f) تدريجياً بالإلكترونات ويبدأ الملء بعنصري (Th, Ce) على الترتيب.

٣ – تكون جميع عناصر المجموعتين حالة الأكسدة الثلاثية وإضافة لهذه الحالة التأكسدية تكون بعض العناصر حالات أكسدة أخرى تمتاز بالثبات كالثنائية والرباعية*.

٤ – من المفترض أن يكون الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر كما يلي:

$$nf^{0\text{-}14}\,(n+1)\,d^{0,1}\,(n+2)\,s^{2}$$

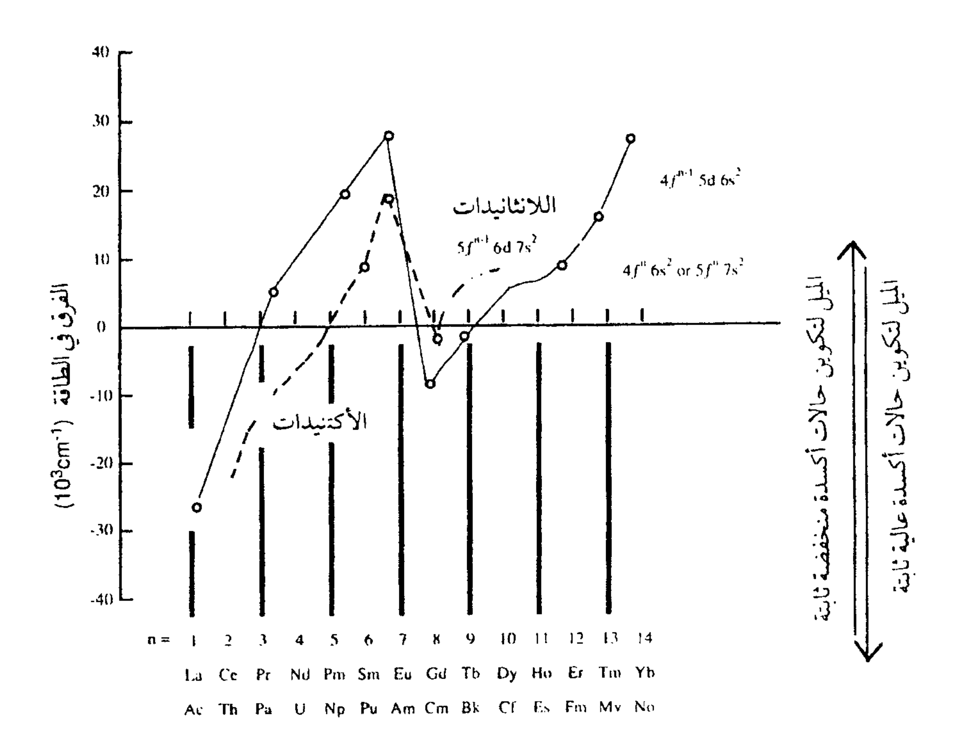
---

* سيتم مناقشة ذلك بالتفصيل في الفصل الثاني.

إلا أن الملاحظ اختلاف الترتيب الإلكتروني عن هذا التصور لبعض عناصر المجموعتين*.

٥ – تتشابه الخواص الكيميائية لمجموعتي اللانثانيدات والأكتنيدات بالقدر الذي ساعد على التنبؤ بصفات بعض العناصر الأكتينية المشعة المحضرة صناعياً من ناحية، ومن ناحية أخرى زاد ذلك من صعوبة فصل العناصر عن بعضها قبل اكتشاف الطرق الحديثة للفصل.

٦ – الطاقات النسبية للغليفات (4f, 5d) و(5f, 6d) متشابهة وحساسة للملء بالإلكترونات (شكل ١ – ٢):



شكل ١ ـ ٢ الطاقات النسبية التقريبية للتوزيعات الإلكترونية ($f^{n-1} d s$ و $f^n s^2$).

---

* سيتم مناقشة هذا بالتفصيل في الفصل الثاني.

يتضح من الشكل (١ – ٢) أن الحاجة لكمية من الطاقة للانتقال الإلكتروني من النوع (5f → 6d) أقل من تلك الطاقة المطلوبة للانتقال من النوع (4f →5d)؛ وذلك بالنسبة للعناصر في النصف الأول من السلسلتين، إلا أن النصف الثاني منها يتشابه ويتقارب أكثر.

كما أن الشكل يوضح التقارب في طاقة المدارات (5f, 6d, 7s, 7p) لعدد من عناصر الأكتنيدات (U, Np, Pu, Am) وطالما أنها تأتلف فراغياً، فإن الروابط المكونة يمكن أن تستخدم كل هذه المدارات أو جزءاً منها، وهذه الحقيقة تنعكس على مقدرة الأكتنيدات المتزايدة على تكوين المعقدات عكس الارتباط الأيوني للانثانيدات. ويعزى الفرق في كيمياء السلسلتين لاشتراك الكترونات (5f) في الهجين المكون للروابط التساهمية.

يشير هذا التقارب في مستوى طاقة المدارات إلى سهولة الانتقال الإلكتروني فيما بينهما (مثلاً 6d ⟵ 5f) لدرجة أن الطاقة المطلوبة لا تتعدى حدود طاقة الربط الكيميائية. وبالتالي فإن البنية الإلكترونية للعنصر الواحد لعدد أكسدة معين قد تختلف بين المركبات ومحاليلها وتعتمد على طبيعة الليجاند.

٧ – تتصف العناصر اللانثانية بنشاط كيميائي كبير وكهروموجبية عالية (الصفة الفلزية) فهي تتفاعل بشدة مع الماء مطلقة الهيدروجين، كما أنها تذوب في الأحماض عدا حمضي فلوريد الهيدروجين والفسفور لصعوبة ذوبان فلوريدات وفوسفات العناصر.

٨ – تتحد هذه العناصر مع اللامعادن مكونة مركبات ثابتة مع ملاحظة أن الفعالية تقل من عنصر (La) إلى (Lu) وتشبه في فعاليتها عند مفاعلتها مع اللامعادن، ومن أمثلة هذه التفاعلات:

$$(a) \qquad 2\,Ln + 3\,N_2 \longrightarrow 2\,Ln\,N_3 \qquad (9)$$

حيث ترمز Ln لعنصر لانثانى.

$$(b) \qquad 2\,Ln + 3H_2 \xrightarrow[\text{بطيء عند } <300^{\circ}C]{\text{سريع عند } >300^{\circ}C} 2\,Ln\,H_3 \qquad (10)$$

$$(c) \qquad 4\,Ln + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Ln_2\,O_3 \qquad (11)$$

٩ – تكون هذه العناصر أملاحاً ذائبة في الماء مثل النتريدات والكلوريدات والكبريتات، وأخرى شحيحة الذوبان مثل الفلوريدات والكربونات.

١٠ – يمكن الحصول على بعض هذه العناصر باختزال كلوريداتها أو فلوريداتها بمعدن البوتاسيوم:

$$LnX_3 \xrightarrow[(X = F, Cl)]{3K} Ln + 3KX \qquad (12)$$

Ln = (La ________________ Gd)

يتم الحصول على العناصر اللانثانية الخفيفة وهي(La → Gd) باختزال كلوريداتها ($LnCl_3$) بعنصر الكالسيوم عند درجة حرارة تصل لـــ ($1000\ ^{\circ}C$) أو أكثر. أما العناصر الثقيلة (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) فيتم الحصول عليها باختزال فلوريداتها (LnF_3) لأن كلوريدات العناصر الثقيلة متطايرة.

ويحصل على (Pm) باختزال الكلوريد ($PmCl_3$) باستخدام الليثيوم أما الكلوريدات ($EuCl_3$, $SmCl_3$, $YbCl_3$) فتختزل إلى الحالة الثنائية ($EuCl_2$, $SmCl_2$,

($YbCl_2$). باستخدام الكالسيوم، ويمكن الحصول على العنصر باختزال الأكسيد (Ln_2O_3) باستخدام الليثيوم عند درجة حرارة عالية.

١ – ٨ مقارنة بين اللانثانيدات والعناصر الانتقالية

تتميز مجموعة العناصر اللانثانية بمجموعة من الخواص تميزها عن العناصر الأخرى في الجدول الدوري، ويمكن إجراء مقارنة بين مجموعة العناصر اللانثانية والعناصر الانتقالية في بعض الخواص المميزة لكل منهما تشمل:

١ – ٨ – ١ طاقة التأين

وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة بحالتها الغازية، وعند مقارنة قيم طاقات التأين الثلاث الأولى لكل من مجموعتي العناصر يلاحظ انخفاض هذه القيم لمجموعة العناصر اللانثانية، حيث تتراوح ما بين ($3500 – 4200 – J.mol^{-1}$) بالمقارنة لقيمتي طاقة التأين لعنصري الكروم والنحاس ($Cr, 5230\ kJ.\ mol^{-1}$) و ($Cu, 5640\ J.mol^{-1}$)، ويعزى انخفاض طاقة التأين الثالثة للعنصر اللانثاني عن العنصر الانتقالي لفقد الإلكترون الثالث من الغليف (4f) الموجود بعمق الذرة (المحجوب بإلكترونات كل من 5s, 5p)، ويوضح الجدول (١–٥) قيم طاقات التأين الثلاث الأولى للعناصر اللانثانية:

جدول ١-٥ بعض الخواص الأيونية للانثانيدات

العنصر	الترتيب الإلكتروني			نصف القطر بوحدة (Å) M^{3+}	مجموع طاقات التأين الثلاث الأولى بـ $kJ/mol \times 10^3$
	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}		
La	$5d^1$	$4f^0$		1.061	3.355
Ce	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	1.034	3.324
Pr	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	1.013	3.627
Nd	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	0.995	3.694
Pm	–	$4f^4$	–	0.979	3.740
Sm	$4f^6$	$4f^5$	–	0.964	3.871
Eu	$4f^7$	$4f^6$	–	0.950	4.031
Gd	$4f^7$	$4f^7$	–	0.938	3.752
Tb	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	0.923	3.786
Dy	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	0.908	3.898
Ho	$4f^{11}$	$4f^{10}$	–	0.894	3.920
Er	$4f^{12}$	$4f^{11}$	–	0.881	3.930
Tm	$4f^{13}$	$4f^{12}$	–	0.869	4.0437
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	–	0.858	4.1934
Lu	–	$4f^{14}$	–	0.848	3.8855

١ – ٨ – ٢ حرارة التذرية

هي الحرارة اللازمة لتحويل بلورات المعدن إلى ذرات غازية، وهي مقياس لقوة الربط بين الذرات، كما أنها مؤشر لقسوة المعدن أو ليونته. وعند مقارنة قيم حرارات التذرية لمجموعتي العناصر يتبين أن لعناصر اللانثانيدات حرارات تذرية أقل، ولعل هذا يعزى لوجود إلكترونات العناصر الانتقالية في الغليفات (nd) مما يجعلها أقسى من اللانثانيدات التي تقع إلكتروناتها في الغليف (4f)، ويبين الجدول ١–٦ قيم حرارات التذرية، أما جدول ١–٧ فيوضح حرارة التذرية، ودرجة الانصهار لعنصر اللانثانيوم مقارنة بعناصر أخرى:

جدول ١–٦ حرارات التذرية (ΔH^o_f لذرة واحدة في الحالة الغازية) بوحدة $kJ.\,mol^{-1}$

حرارة التذرية	العنصر
389	Tb
291	Dy
301	Ho
317	Er
232	Tm
152	Yb
376	Lu

حرارة التذرية	العنصر
419	Ce
356	Pr
328	Nd
301	Pm
207	Sm
178	Eu
398	Gd

جدول ١ – ٧ مقارنة قيم حرارة التذرية ودرجة الانصهار لعنصر اللانثانيوم مع بعض العناصر

العنصر	Re	W	Ta	Hf	Ba	Cs	La
حرارة التذرية $kJ. mol^{-1}$	779±8	849±13	782±6	611±17	182	79	423±6
درجة الانصهار ^{o}C	3150	3380	2997	2300	704	28.7	920

١ – ٨ – ٣ تكوين المركبات المعقدة

لكل من المجموعتين (الانتقالية واللانثانية) القدرة على تكوين المركبات المعقدة. والملاحظ تكون مثل هذه المركبات المعقدة للعناصر اللانثانية بشحنات موجبة عالية عند مقارنتها بتلك التي تكوّنها العناصر الانتقالية، وهي في هذه السمة أقرب ما تكون للعناصر القلوية منها للعناصر الانتقالية. وترتيب ميل الأيونات الرباعية والثلاثية والثنائية لعناصر اللانثانيدات لتكوين المركبات المعقدة هو:

$$(Ln^{4+} > Ln^{3+} > Ln^{2+})$$

والسبب هو أن أيون اللانثانيوم يميل لجذب الليجاند بقوة إلكتروستاتيكية. ومن أمثلة هذه المعقدات المعقد $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$.

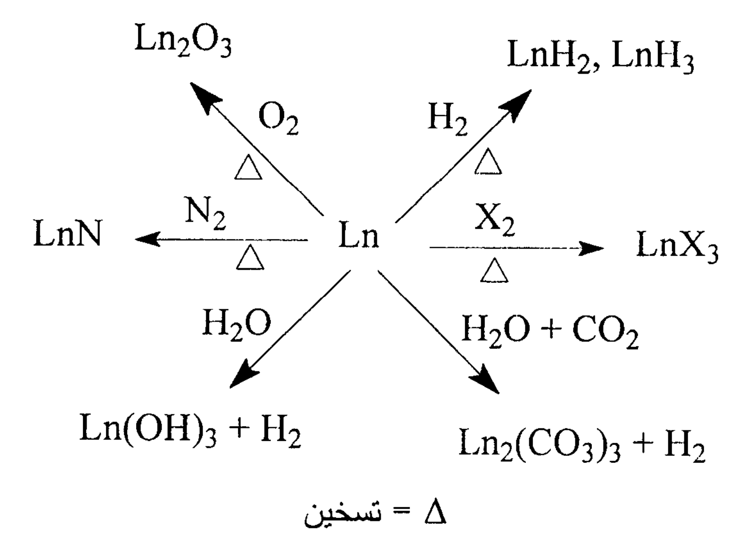
١ – ٨ – ٤ النشاط الكيميائي

تزداد فعالية العناصر اللانثانية عن العناصر الانتقالية، ويمكن اعتبار أن تفاعل العنصر اللانثاني مع الماء وانطلاق الهيدروجين دلالة على ازدياد نشاط العناصر اللانثانية مقارنة بالعناصر الانتقالية.

$$Ln + 3\,H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + 1.5\,H_2O \qquad (13)$$

وتزداد هذه الفعالية مع ازدياد الوزن الذري تماماً كما هو الحال في مجموعات القطاع (s).

يوضح المخطط أدناه بعض هذه التفاعلات ، ويلاحظ التشابه مع تفاعلات مجموعات العناصر الواقعة في القطاع (s).



Δ = تسخين

ويوضح تكوين الهيدريدات بالتفاعل المباشر بين المعدن اللانثاني والهيدروجين الخاصية الانتقالية لهذه العناصر.

١-٨-٥ الخواص المغناطيسية*

تختلف الخواص المغناطيسية لأيونات العناصر اللانثانية عن أيونات العناصر الانتقالية، ويظهر هذا الاختلاف عند رسم العلاقة بين الاستجابة المغناطيسية (Magnetic Susceptebility) وعدد الإلكترونات في كل من الغليفين (f, d)، فأيونات العناصر الانتقالية تزداد استجابتها المغناطيسية بزيادة عدد الإلكترونات المفردة في الغليف (d)، أما أيونات العناصر اللانثانية فتتأثر الاستجابة بكيفية تحرك الإلكترونات في المدارات الفرعية للغليف (4f)، وبالحجب الحاصل لإلكترونات هذا الغليف لوجوده في عمق الذرة مما أبعده عن المؤثرات الخارجية.

١ – ٨ – ٦ الخواص الطيفية*

يتضح عند مقارنة أطياف الامتصاص للأيونات الثلاثية لكل من العناصر الانتقالية واللانثانيدات أن هناك اختلافاً في حدة الامتصاص بين هذه الأيونات، والملاحظ أن أطياف الامتصاص لأيونات العناصر اللانثانية أكثر حدة من تلك لأيونات العناصر الانتقالية، ولعل ذلك يعزى لحجب إلكترونات الغليف (4f) بإلكترونات (5s, 5p).

* تفاصيل أخرى في الفصل الثاني.

١ – ٩ مقارنة اللانثانيدات بالعناصر القلوية الأرضية*

ستقتصر المقارنة هنا بين عنصري اليوروبيوم (Eu) واليتيربيوم (Yb) اللانثانيين، وعنصري الكالسيوم (Ca) والإسترانشيوم (Sr) القلويين الأرضيين في النقاط التالية:

١ – ٩ – ١ أنصاف الأقطار الذرية والأيونية

يلاحظ تقارب أنصاف أقطار هذه العناصر الأربعة بوحدة الانجستروم (Å) مما يبرر وجود الشبه بين العناصر الأربعة:

Eu	2.04
Yb	1.92

Sr	2.15
Ca	1.97

كما يلاحظ أيضاً تقارب أنصاف أقطار الأيونات ثنائية الأكسدة لهذه العناصر الأربعة :

Eu^{2+}	1.12 Å
Yb^{2+}	0.94 Å

Sr^{2+}	1.13 Å
Ca^{2+}	0.99 Å

١ – ٩ – ٢ الكثافة

للعنصرين اللانثانيين (Eu , Yb) كثافة أعلى من العنصرين القلويين الأرضيين (Ca , Sr) بوحدة g/cm^3:

---

* تفاصيل أخرى في الفصل الثاني.

Eu 5.26	Ca 1.55
Yb 6.98	Sr 2.6

١ – ٩ – ٣ حرارة التذرية

تقل قيم حرارة التذرية للعنصرين اللانثانيين عن العنصرين القلويين الأرضيين، ويعزى هذا لوجود إلكترونات العناصر اللانثانية في الغليف (4f).

Eu	178	$kJ\cdot mol^{-1}$
Yb	152	$kJ\cdot mol^{-1}$

١ – ٩ – ٤ حالة الأكسدة الثنائية

تكون العناصر الأربعة (Yb, Eu, Ca, Sr) حالة الأكسدة الثنائية الثابتة، ويعزى هذا الثبات للترتيب الإلكتروني المميز لهذه العناصر، وهو ترتيب الغاز النبيل لعنصري (Ca, Sr) القلويين الأرضيين، أما بالنسبة للعنصرين اللانثانيين فترتيبهما المميز بالثبات يُعزى لنصف امتلاء الغليف (4f) في عنصر (Eu) وامتلائه في (Yb):

$_{20}Ca^{2+}$ $_{18}[Ar]\ 4s^0$

$_{38}Sr^{2+}$ $_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4P^6\ 5S^0$

$_{63}Eu^{2+}$ $_{54}[Xe]\ 4f^{7}\ 6s^{0}$
$_{70}Yb^{2+}$ $_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 6s^{0}$

١ – ٩ – ٥ الذوبان في النشادر السائل

تذوب كل العناصر الأربعة (Yb, Eu, Ca, Sr) في النشادر السائل مكونة محلولاً إلكتروليتياً جيد التوصيل للتيار الكهربائي؛ مما يؤهلها لتكون مواد مختزلة قوية، وذات فائدة في الكيمياء التحضيرية*.

* انظر كتاب "المدخل إلى كيمياء المحاليل اللامائية" مرجع رقم (١٠).

الفصل الثاني

الفصل الثاني

٢- الترتيب الإلكتروني ونتائجه

٢ – ١ الترتيب الإلكتروني للعناصر*

يقصد بالترتيب أو التركيب الإلكتروني للعناصر الكيفية التي تتوزع بها الإلكترونات في المدارات الذرية. ويتم ذلك بالملء التدريجي لتحت الأغلفة في كل غلاف إلكتروني ابتداءً بالغلاف الأدنى طاقة بناء على مبدأ باولي وقاعدة هوند كما سنرى.

تتكون الذرة من نواة (موجبة الشحنة) تمثل مركز الذرة محاطة بالإلكترونات (سالبة الشحنة) السابحة في الفراغ مرتبة في مستويات طاقة معينة تسمى بالأغلفة الإلكترونية (Electronic Shells) يعبر عنها بالرموز (K,L,M,N,O,.......ect) وبالأرقام (1,2,3,4,5,......ect) التي هي أعداد الكم الرئيسة وفق نظرية بور (Bohr Theory)، كما تسمى بمستويات الطاقة (Energy Levels)، وينقسم كل مستوى طاقة (عدا الأول) إلى عدد من تحت الأغلفة (Sub Shells)، فالمستوى الرابع مثلاً ينقسم إلى أربعة تحت أغلفة يعبر عنها بالأحرف (s, p, d, f) وتحت الأغلفة* هذه (عدا s) تنقسم إلى عدد من المدارات (Orbitals) يساوي $(2\ell+1)$

---

* لمزيد من التفصيل انظر المرجع رقم (٧).

** هي رموز طيفية تحدد على أساس قيمة العدد الكمي الثانوي (L) أي أنه عندما يأخذ هذا العدد القيم: $\ell = 0, 1, 2, 3$ تكون الرموز المقابلة s , p , d , f وتعني الآتي: f = fundamental , d = diffused, p = principal , s = sharp

حيث ℓ العدد الكمي الثانوي، وعدد مدارات كل مستوى طاقة يساوي (n^2)، حيث (n) مستوى الطاقة، أما الحد الأقصى لعدد الإلكترونات التي يستوعبها الغلاف الإلكتروني فيساوي $(2n^2)$. تتضح العلاقة بين مستويات الطاقة وتحت الأغلفة، والمدارات وعدد الإلكترونات من الجدول التالي:

جدول ٢ – ١ علاقة الأغلفة بالمدارات والإلكترونات*

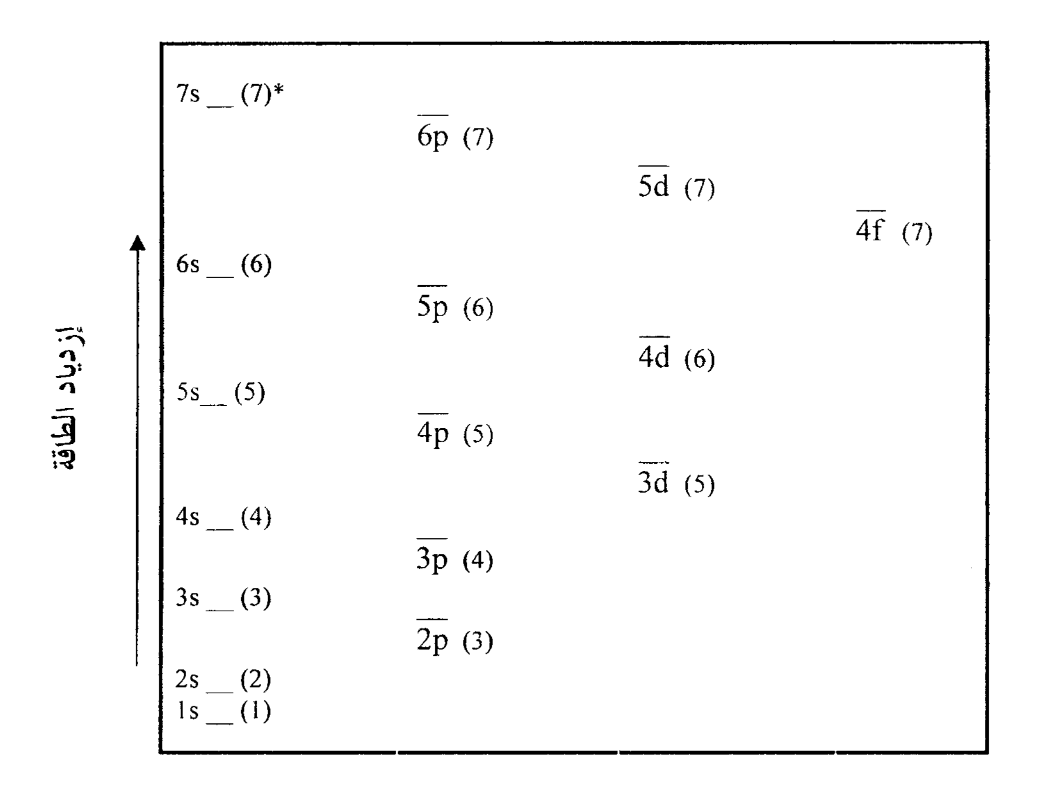
الغلاف		تحت الغلاف (ℓ)**	المدارات			عدد الإلكترونات	
رقمه	رمزه		تحت الغلاف $(2\ell+1)$	الغلاف (n^2)	نوعها $(n\ell)$	تحت الغلاف $(2\ell+1)2$	الغلاف $(2n^2)$
1	K	s(0)	One	One	1s	2	2
2	L	s(0) p(1)	One Three	Four	2s 2p	2 6	8
3	M	s(0) p(1) d(2)	One Three Five	Nine	3s 3p 3d	2 6 10	18
4	N	s(0) p(1) d(2) f(3)	One Three Five Seven	Sixteen	4s 4p 4d 4f	2 6 10 14	32
5	O	s(0) p(1) d(2) f(3) g(4)	One Three Five Seven nine	Twenty five	5s 5p 5d 5f 5g	2 6 10 14 18	50

* لاحظ أن تسمية المدارات (نوعها) مبني على قيمة $(n\ell)$.

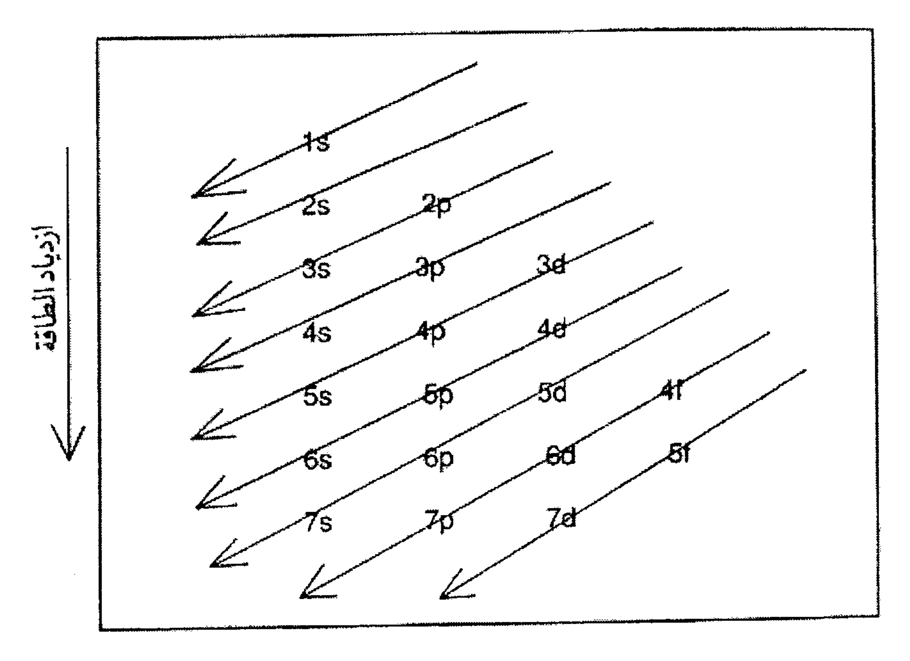
** الأعداد بين القوسين تمثل قيمة $(n\ell)$.

٢- ١ - ١ ترتيب ملء المدارات

يتحدد توزيع الكثافة الإلكترونية للذرات عديدة الإلكترونات بعددي الكم الرئيس (n) والثانوي (ℓ)، ويعتمد ثبات إلكترون هذا النوع من الذرات على مدى التجـــاذب بين الإلكترون والنواة من ناحية، وعلى التنافر بين هذا الإلكترون وبقية إلكترونات الذرة من ناحية أخرى ، ويعتمد مقدار التجاذب والتنافر على شكل المـــدار الـــذي توجد فيه الإلكترونات ، ويمكن توضيح عملية الملء بالشكلين (٢-١ و ٢-٢):



شكل ٢-١: مستويات الطاقة في ذرة عديدة الإلكترونات.



شكل ٢-٢: ترتيب ملء المدارات بالإلكترونات (يتم الملء باتجاه الأسهم).

لعل من المناسب الإشارة للأعداد الكمية وقاعدتي باولي وهوند قبل كتابة الترتيب الإلكتروني لأي عنصر:

٢ – ١ – ٢ أعداد الكم Quantum Numbers*

هي أربعة أعداد يحدد الأول منها بعد الإلكترون عن النواة، ويسمى بعدد الكم الرئيس (Principal Quantum Number)، ويرمز له بالرمز (n)، أما العدد الكمي الثانوي (Secondary Quantum Number) فيحدد شكل المدار الذي يوجد فيه الإلكترون، ويرمز له بالرمز (ℓ)، والعدد الكمي الثالث يسمى بعدد الكم المغناطيسي

* أنظر المرجع (٩).

(Magnetic quantum number)، ويرمز له بالرمز (m) أو($m\ell$) ويشـــير للاتجـــاه الفراغي بالنسبة لنواه الذرة ، وهذه الأعداد الكمية الثلاثة مشتقة من الحل الرياضي لمعادلة شرودنجر (Schrödinger equation) التي توصل إليها سنة (1926) بالصيغة التالية:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{8\Pi^2 m}{h^2}(E-V)\right] \quad \psi = 0............. \quad (2-1)$$

حيث:

m كتلة الإلكترون

Π النسبة التقريبية

h ثابت بلانك

E طاقة الحركة للإلكترون

V طاقة الوضع للإلكترون

ψ الدالة الموجية الكلية

Z,Y,X المحاور الرئيسة الثلاثة

من ناحية أخرى تصف هذه الأعداد الكمية توزيـــع الإلكترونـــات فـــي ذرة الهيدروجين والذرات الأخرى. بقي العدد الكمي الرابع، وهذا العدد يسمى بعدد الكم المغزلي (Spin Quantum Number) يرمز له بـــ (s) أو (m_s)، ويصف اتجاه الغزل للإلكترون في الذرة، وفيما يلي القيم العددية لكل عدد كمي وعلاقته بالآخر.

أ – عدد الكم الرئيس **The Principal Quantum Number (n)**

العدد الذي يصف بُعد الإلكترون عن النواة، ويزداد هذا البعد وكذا طاقة الإلكترون كلما ازدادت قيمة العدد (n) الذي تتراوح قيمته (بأعداد صحيحة) من الواحد إلى ما لا نهاية:

$n = 1, 2, 3, 4 \ldots\ldots \infty$

ب – عدد الكم الثانوي **The Secondary Quantum Number**

لهذا العدد الرمز (ℓ):

وهو يأخذ القيم:

$\ell = 0, 1, 2, \ldots\ldots (n-1)$

ج – عدد الكم المغناطيسي **The Magnetic Quantum Number (m)**

يشير هذا العدد كما سبقت الإشارة لذلك للاتجاه الفراغي الذي يدور فيه الإلكترون، ويحصل على عدد الاتجاهات الفراغية من العلاقة.

$m = 2\ell + 1$

وفي الوقت نفسه هي عدد المدارات لتحت الأغلفة، أما القيم التي يأخذها هذا العدد فهي:

$m = -\ell \ldots, 0, \ldots + \ell$

د– عدد الكم المغزلي **The Spin Quantum Number (s)**

وهو العدد المحدد لاتجاه دوران الإلكترون هل هو مع عقارب الساعة أو بالاتجاه المضاد والقيم المحتملة لهذا العدد هي:

$s = \pm 1/2$

تطبيقات:

a. $n = 2$

$\ell = 0$ هذه القيمة محتملة عند وجود الإلكترون في الغليف (2s)

$\ell = 1$

$m = 2\ell+1$ أما هذه فمحتملة عند وجوده في الغليف (p)

$m = 1,(0)$ عندما يوجد الإلكترون في (s)

$m = 3,(-1,0,+1)$ عندما يوجد الإلكترون في (p)

$s = \pm 1/2$

b $n = 4$

$\ell = 0,1,2,3$

$m = 1,3,5,7$

$m = 1,(0)$

$m = 3,(-1,0,+1)$

$m = 5,(-2, -1,0,+1,+2)$

$m = 7,(-3,-2,-1,0,+1,+2,+3)$

وتتضح العلاقة بين أعداد الكم والمدارات الذرية في الجدول أدناه:

جدول ٢ – ٢ علاقة أعداد الكم بالمدارات الذرية

n	ℓ	$n\ell$	m	عدد الاتجاهات الفراغية ($2\ell+1$)
1	0	1,0 = 1s	0	One
2	0 1	2,0 = 2s 2,1= 2p	0 -1,0,+1	One Three
3	0 1 2	3,0 = 3s 3,1= 3p 3,2 = 3d	0 -1,0,+1 -2, -1,0,+1,+2	One Three five
4	0 1 2 3	4,0 = 4s 4,1 = 4p 4,2 = 4d 4,3 = 4f	0 -1,0,+1 -2, -1,0,+1,+2 -3, -2, -1,0,+1,+2,+3	One Three Five seven

٢-١-٣ مبدأ باولي للاستبعاد The Pauli Exclusion Principle

ينص مبدأ باولي للاستبعاد على أن الأعداد الكمية الأربعة (n, ℓ, m, s) لا يمكن أن تتساوى لأي إلكترونين في ذرة واحدة، مما يعني أنه عند اختيار مجموعة من القيم للأعداد الكمية الثلاثة الأولى (n, ℓ, m) لغليف معين وليكن (3s).

الإلكترون الأول	الإلكترون الثاني
$n=3$	$n=3$
$\ell=0$	$\ell=0$
$m=0$	$m=0$

فيعني هذا أنه من الممكن وجود إلكترونين في (3s) لهما قيم الأعداد الكمية الثلاثة نفسها، أما بالنسبة للعدد الكمي الرابع (s) فسيأخذ إحدى القيمتين:

$s = +1/2$

$s = -1/2$

واختلاف الإشارة هنا يدل على أن إلكتروني الغليف يدوران باتجاهين متضادين:

3s [↑↓]

وبالتالي وبناء على هذا المبدأ لا يمكن وجود أكثر من إلكترونين في مدار واحد لهما العدد الكمي (s) نفسه.

ويوضح جدول (٢-٣) الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار:

جدول ٢-٣ الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار

العنصر	الترتيب الالكتروني		
	$n \rightarrow 1$	2	2
	$\ell \rightarrow 0$	0	1
	1s	2s	2p
$_1H$	[↑]	[ ]	[ ][ ][ ]
$_2He$	[↑↓]	[ ]	[ ][ ][ ]
$_3Li$	[↑↓]	[↑]	[ ][ ][ ]
$_4Be$	[↑↓]	[↑↓]	[ ][ ][ ]
$_5B$	[↑↓]	[↑↓]	[↑][ ][ ]
$_6C$	[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][ ]
$_7N$	[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][↑]
$_8O$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑][↑]
$_9F$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑]
$_{10}Ne$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]

٢-١-٤ قاعدة هوند Hund's Rule

تنص القاعدة على أن الإلكترونات تميل لأن تكون منفردة في المدار الــذري (Atomic Orbital) ما لم يكن عددها أكبر من عدد المدارات، والمقصود بذلك أنــه عند كتابة الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار لعنصر مثل الكربون فــإن الطريقة الصحيحة هي:

$_6C : 1s^2, 2s^2, 2p^2$

[↓↑] [↓↑] [↑][↑][ ]

وليست

[↓↑] [↓↑] [↑↓][ ][ ]

أي التوزيع بهدف الحصول على أكبر عدد من الإلكترونات المفردة، ولابد من ملء تحت الغلاف الأدنى طاقة قبل الانتقال لآخر (جدول ٢-٣). وبعد الإشارة للقاعدتين يمكن الآن كتابة الترتيب الإلكتروني لبعض العناصر مثلاً:

(a) $_{19}K: 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

الملاحظ هنا أن الإلكترون الأخير يشغل الغليف (4s) بدلاً من (3d)، وهو الغليف المتبقي في المستوى الطاقي الثالث دون ملء، ويعود ذلك لإنخفاض طاقة الغليف (4s) عن (3d)، ويمكن توضيح ذلك بطريقة أخرى من قاعدة الطاقة $(n+\ell)$ حيث:

n عدد الكم الرئيس

ℓ عدد الكم الثانوي

المتاح للإلكترون الأخير اثنان من الغليفات هما(3d)، (4s)، ويمكن التمييز بينهما وفق القاعدة كما يلي:

4s
$n = 4$
$\ell = 0$
$\therefore \quad n + \ell = 4 + 0 = 4$

وبالنسبة للغليف (3d)

$n = 3$
$\ell = 2$
$\therefore n + \ell = 3 + 2 = 5$

ووفق هذه القاعدة فإن الإلكترون الأخير سيشغل الغليف (4s) بدلاً من الغليف (3d) أي يتم الملء حسب قاعدة الطاقة $(n + \ell)$، وعندما تتساوى قيم $(n + \ell)$ بغليفين مثل (3d, 4p):

3d (3 + 2) = 5
4p (4 + 1) = 5

فيُملأ الغليف الذي له أدنى قيمة لـــ (n).

(b) $_{21}Sc: 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6, 4s^2\ 3d^1$

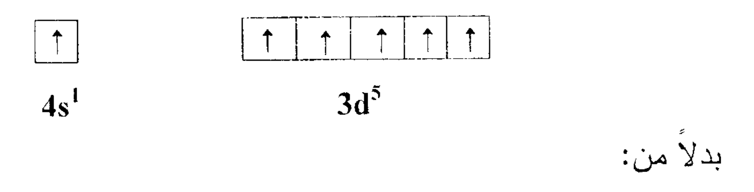
يوضح الترتيب الإلكتروني أعلاه للعنصر توزيع الإلكترونات الثلاثة الأخيـــرة بين كل من (4s) و (3d) فبعد امتلاء (4s) بإلكترونين يضاف الإلكترون الثالث إلى الغليف (3d)، وهو الغليف الأعلى طاقة من (4s) كما أشير إلى ذلك مسبقاً.

(c) $_{24}Cr$

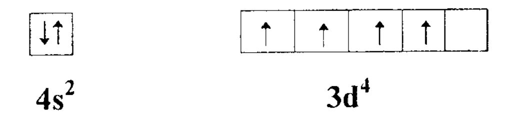
المتوقع أن يكون الترتيب الإلكتروني للعنصر هو:

$1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6 . 4s^2\ 3d^4$

إلا أن الترتيب الإلكتروني الذي يحقق ثباتاً أكثر للعنصر هو بنصف امـــتلاء الغليف (3d) حيث تتوزع الإلكترونات الخمسة بين مدارات (d) الفرعية كما يوضح ذلك الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار:



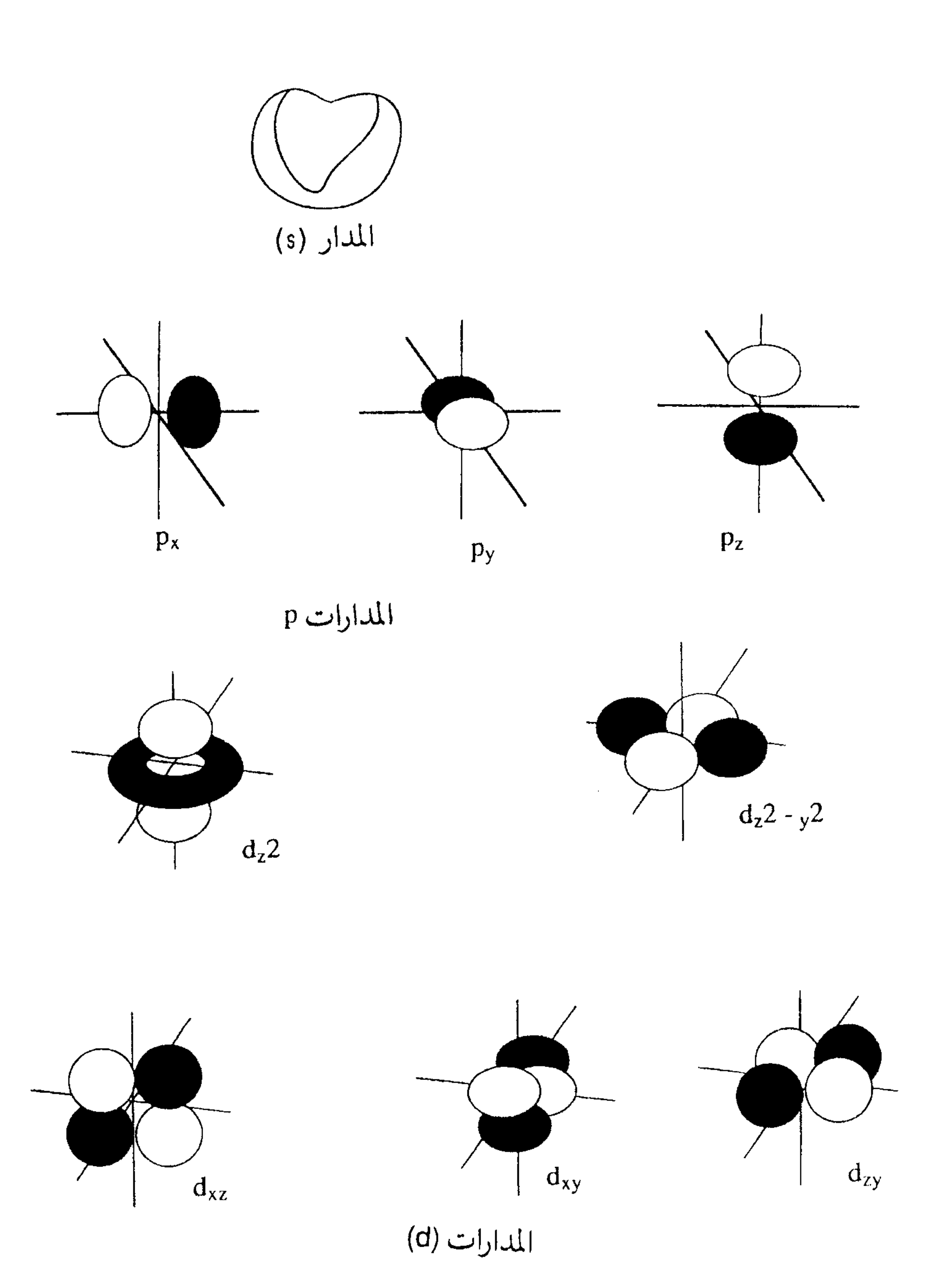
بدلاً من:



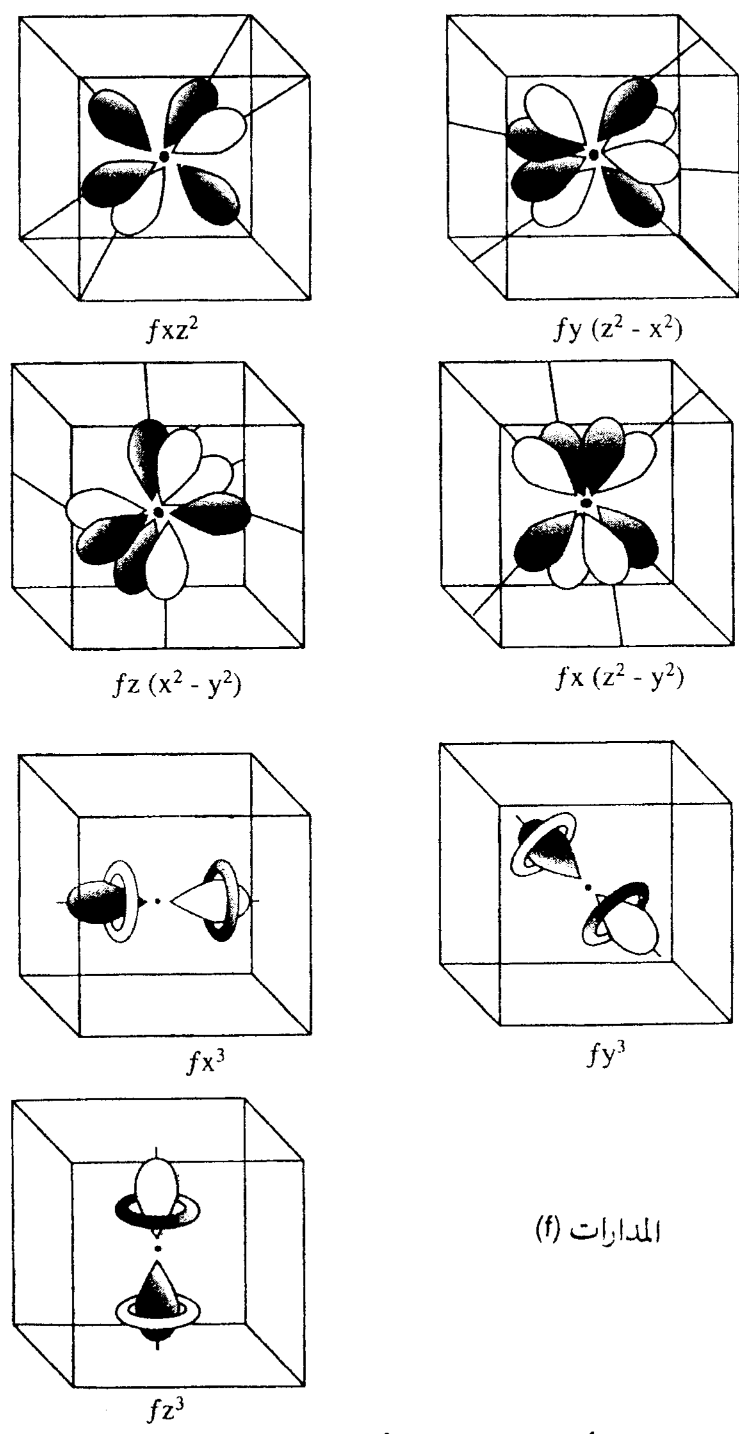
ويبين جدول (٢ – ٤) الترتيب الإلكتروني للعناصر، كما يبين شكل (٢ – ٣)، أشكال المدارات الأربعة (s, p, d, f).

جدول ٢-٤ الترتيب الإلكتروني للعناصر

العدد الذري	رمز العنصر	الترتيب الإلكتروني	العدد الذري	رمز العنصر	الترتيب الإلكتروني	العدد الذري	رمز العنصر	الترتيب الإلكتروني
1	H	$1s^1$	37	Rb	[Kr] $5s^1$	73	Ta	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^3$
2	He	$1s^2$	38	Sr	[Kr] $5s^2$	74	W	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^4$
3	Li	[He] $2s^1$	39	Y	[Kr] $5s^2 4d^1$	75	Re	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^5$
4	Be	[He] $2s^2$	40	Zr	[Kr] $5s^2 4d^2$	76	Os	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^6$
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	41	Nb	[Kr] $5s^1 4d^4$	77	Ir	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^7$
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	42	Mo	[Kr] $5s^1 4d^5$	78	Pt	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^9$
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	43	Tc	[Kr] $5s^2 4d^5$	79	Au	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
8	O	[He] $2s^2 2p^4$	44	Ru	[Kr] $5s^1 4d^7$	80	Hg	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
9	F	[He] $2s^2 2p^5$	45	Rh	[Kr] $5s^1 4d^8$	81	Tl	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$	46	Pd	[Kr] $4d^{10}$	82	Pb	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
11	Na	[Ne] $3s^1$	47	Ag	[Kr] $5s^1 4d^{10}$	83	Bi	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	48	Cd	[Kr] $5s^2 4d^{10}$	84	Po	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	49	In	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^1$	85	At	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	50	Sn	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$	86	Rn	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	51	Sb	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^3$	87	Fr	[Rn] $7s^1$
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	52	Te	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^4$	88	Ra	[Rn] $7s^2$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	53	I	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^5$	89	Ac	[Rn] $7s^2 6d^1$
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	54	Xe	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6$	90	Th	[Rn] $7s^2 6d^2$
19	K	[Ar] $4s^1$	55	Cs	[Xe] $6s^1$	91	Pa	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	56	Ba	[Xe] $6s^2$	92	U	[Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$
21	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$	57	La	[Xe] $6s^2 5d^1$	93	Np	[Rn] $7s^2 5f^4 6d^1$
22	Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$	58	Ce	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	94	Pu	[Rn] $7s^2 5f^6$
23	V	[Ar] $4s^2 3d^3$	59	Pr	[Xe] $6s^2 4f^3$	95	Am	[Rn] $7s^2 5f^7$
24	Cr	[Ar] $4s^1 3d^5$	60	Nd	[Xe] $6s^2 4f^4$	96	Cm	[Rn] $7s^2 5f^7 6d^1$
25	Mn	[Ar] $4s^2 3d^5$	61	Pm	[Xe] $6s^2 4f^5$	97	Bk	[Rn] $7s^2 5f^9$
26	Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$	62	Sm	[Xe] $6s^2 4f^6$	98	Cf	[Rn] $7s^2 5f^{10}$
27	Co	[Ar] $4s^2 3d^7$	63	Eu	[Xe] $6s^2 4f^7$	99	Es	[Rn] $7s^2 5f^{11}$
28	Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	64	Gd	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	100	Fm	[Rn] $7s^2 5f^{12}$
29	Cu	[Ar] $4s^1 3d^{10}$	65	Tb	[Xe] $6s^2 4f^9$	101	Md	[Rn] $7s^2 5f^{13}$
30	Zn	[Ar] $4s^2 3d^{10}$	66	Dy	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	102	No	[Rn] $7s^2 5f^{14}$
31	Ga	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$	67	Ho	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	103	Lw	[Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^1$
32	Ge	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$	68	Er	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	104	Unq	[Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^2$
33	As	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$	69	Tm	[Xe] $6s^2 4f^{13}$	105	Unp	[Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^3$
34	Se	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^4$	70	Yb	[Xe] $6s^2 4f^{14}$	106	Unh	[Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^4$
35	Br	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$	71	Lu	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1$			
36	Kr	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$	72	Hf	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^2$			



شكل ٢ ـ ٣ (أ) : أشكال المدارات (s, p, d)



المدارات (f)

شكل ٢ ـ ٣ (ب) : أشكال مدارات (f)

٢- ٢ الحجب

٢ – ٢ – ١ تمهيد

تعد طاقة الإلكترون في ذرة ما دالة للمقدار $\left(\frac{z^2}{e^2}\right)$ في المعادلة:

$$E = f\left(\frac{z^2}{e^2}\right) \qquad (2\text{-}2)$$

حيث:

z العدد الذري أو شحنة النواة

n عدد الكم الرئيس

E طاقة الإلكترون

f دالة حالة

ولما كانت الزيادة في الشحنة النووية بين الذرات أكبر بكثير من زيادة عدد الكم الرئيس يمكن تصور أن طاقة التأين (وهي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من الذرة في الحالة الغازية) تزداد بزيادة العدد الذري والواقع خلاف ذلك، كما يتضح من مقارنة قيم طاقات التأين لبعض العناصر:

$_1H$ (n = 1) E = 1312 $k.J.mol^{-1}$
$_3Li$ (n = 2) E = 250 $k.J.mol^{-1}$
$_{11}Na$ (n = 3) E = 496 $k.J.mol^{-1}$
$_{19}K$ (n = 4) E = 418.5 $k.J.mol^{-1}$

عند مقارنة قيم الطاقة لعنصري الهيدروجين والليثيوم يلاحظ التالي:

$_1H$: $1s^1$
$_3Li$: $1s^2 , 2s^1$

أ – وجود الإلكترون الثالث في ذرة الليثيوم وحيداً في الغليف (2s) بمساحة كبيـــرة نسبياً.

ب – تنافر هذا الإلكترون مع إلكترون الغليف (1s).

جـــ– أن إلكتروني (1s) تحجب إلكترون الغليف (2s) عن النواة، ونتيجة لذلك يمكن القول إنه:

١ – تقل قيمة طاقة تأين ذرة الليثيوم عن القيمة المتوقعة.

٢ – تتفق القيمة الجديدة للطاقة مع شحنة نووية فعالة تحسب من المعادلة التالية:

$$z^* = z - s \qquad (2\text{–}3)$$

حيث:

s ثابت الحجب

z الشحنة النووية

z^* الشحنة النووية الفعالة

٢ – ٢ – ٢ حساب الشحنة النووية الفعالة

يتم حساب الشحنة النووية الفعالة للذرة باتباع مجموعة من القواعد توصل إليها العالم سلاتر (J.Slater) للإلكترونات الموجودة في كل من الغليفات (s, p, d, f) وفق ما يلي:

أولاً: حسابها للإلكترونات في (np و ns):

يفضل قبل حساب الشحنة النووية الفعالة وفق هذه القواعد كتابة الترتيب الإلكتروني للعنصر بالطريقة التالية:

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d)

أما القواعد فهي:

١ – إهمال الإلكترونات الواقعة على يمين مجموعة (ns, np) أي s (n+1) و p (n+1) .... إلخ .

٢ – تحجب الإلكترونات الموجودة في (np) أو (ns) بمقدار (0.35) لكل منهما.

٣– تحجب الإلكترونات الموجودة في s (n-1) أو p (n-1) بمقدار (0.85) لكل إلكترون.

٤ – تحجب الإلكترونات الموجودة فيs (n-2) أو p (n-2) فما دونه بمقدار (1.0).

ثانياً : حسابها للإلكترونات في الغليفين (nf و nd):

١ – تبقى القاعدتان الأولى والثانية من أولاً كما هما، أما القاعدتان الثالثة والرابعة فتصبحان:

أ – تحجب إلكترونات الغليف (nd) أو (nf) بمقدار (0.35).

ب – تساهم جميع الإلكترونات الواقعة على يسار المجموعة (nd) أو (nf) بمقدار (1.0)، بمعنى أن حجبها يكون تاماً.

مثال ٢–١: أوجد الشحنة النووية الفعالة (z) لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر الفسفور (P).

${}_{15}P: (1s)^2\ (2s\ 2p)^8\ (3s\ 3p)^5$

$s = (4 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1.0)$

$s = 10.2$

$z^* = z - s$
$z^* = 4.8$

مثال ٢ – ٢ : أوجد قيمة z^* لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر السـكانديوم (Sc) في كل من (4s) و (3d).

$_{21}Sc : (1s)^2\ (2s\ 2p)^8\ (3s\ 3p)^8\ (3d)^1\ (4s)^2$

لإيجاد z^* لإلكترون 4s

$s = (1 \times 0.35) + (9 \times 0.85) + (10 \times 1.0)$

$s = 18$
$z^* = 21 - 18 = 3$

وبالنسبة لإلكترون الغليف (3d)

$s = (8 \times 0.35) + (10 \times 1.0)$

$s = 16.8$
$z^* = 21 - 16.8 = 4.2$

مثال ٢ – ٣: أوجد الشحنة النووية الفعالة (z^*) لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر الخارصين (Zn) في الغليف (4s) ثم احسبها لأحـد إلكترونـات الغليف (3d) للعنصر نفسه.

$_{30}Zn : (1s)^2\ (2s\ 2p)^8\ (3s\ 3p)^8\ (3d)^{10}\ (4s)^2$

إيجاد (z) لإلكترون الغليف (4s):

$s = (1 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1.0)$

$s = 25.65$
$z^* = 30 - 25.65 = 4.35$

أما بالنسبة لإلكترون الغليف (3d) فتحسب كما يلي:

$s = (17 \times 0.35) + (10 \times 1.0)$

$s = 15.95$

$z^* = 30 - 15.95 = 14.05$

مثال ٢ – ٤: أوجد قيمة (z^*) لأحد إلكترونات التكافؤ في الغليف (4p) لعنصر (Ge).

$_{32}Ge : (1s)^2 (2s\ 2p)^8 (3s\ 3p)^8 (3d)^{10} (4s\ 4p)^4$

$s = 3 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1.0$

$s = 26.35$

$z^* = 32 - 26.35 = 5.65$

مثال ٢ – ٥ : أوجد z^* لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر السيريوم (Ce) في الغليفين (6s) و (4f) .

$_{58}Ce : (1s)^2 (2s\ 2p)^8 (3s\ 3p)^8 (3d)^{10} (4s\ 4p)^8 (4d)^{10} (4f)^2 (5s5p)^8 (5d)^0 (6s)^2$

في الغليف 4f

$s = 19 \times 0.35 + 28 \times 1 = 34.65$

$z^* = 58 - 34.65 = 23.35$

في الغليف 6s

$s = (1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (48 \times 1)$

$s = 55.15$

$z^* = 58 - 55.15 = 2.85$

٢ – ٣ الترتيب الإلكتروني للانثانيدات

درس كثير من العلماء الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات وأعطوه المزيد من الاهتمام لأهميته في فهم الكيفية التي يمكن للعنصر فيها أن يتحد مع العناصر والمركبات الأخرى، ويختلف الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر عن العناصر الأخرى؛ لأنه لا يخضع لقاعدة محددة يمكن باتباعها كتابته للعنصر، والسبب في

ذلك إمكانية وجود إلكترون واحد أو أكثر في الغليف (5f) لبعض العناصر اللانثانية. تتقارب مستويات الطاقة في كل من الغليف (5d) و (4f) لكل من اللانثانيدات والعناصر التي تليها في الجدول الدوري. فنجد أن الإلكترون السابع والخمسين في ذرة عنصر اللانثيوم ($_{57}La$) يفضل الغليف (5d) على الغليف (4f)، وبالتالي لا تبدأ الإلكترونات بشغل الغليف (4f) إلا بعد هذا العنصر، وهناك بعض العناصر التي يكون فيها الغليف (5f) خالياً تماماً من الإلكترونات . وحقيقة يكاد ينعدم الفرق في الطاقة بين الترتيب الإلكتروني ($4f^m$ $5d^{n+1}$) و ($5d^n$ $4f^{m+1}$) مما يمكِّن من اعتماد الصيغة التالية للتوزيع الإلكتروني :

$4f^n\ 5d^1\ 6s^2$

وهذا بناءا على عدد الأكسدة الشائع لهذه العناصر. وبمعنى آخر فإن أكثر أعداد الأكسدة ثباتاً هو الحالة الثلاثية (3+)، وهو العدد الذي ينتج من نزع ثلاثة إلكترونات من كل من الغليفين (6s) و (5d)، وهناك استثناءات لهذه القاعدة إلا أنها غير مهمة من وجهة النظر الكيميائية.

تجدر الإشارة إلى تأثر مستويات الطاقة للمدارات بالشحنة النووية، وبوجود الإلكترونات في المدارات المختلفة، وبالتالي فإن الترتيب الإلكتروني المفترض في (جدول٢ – ٥) ليس مطلقاً خاصة بالنسبة لكاتيونات العناصر الثقيلة، فمثلا ترتيب المستويات الطاقية التالي:

$3d > 4s$ و $4d < 5p$

$4d < 5p$

ليس بالضرورة صحيحاً للعناصر الثقيلة.

ويمكن إيجاز بعض النقاط المتعلقة بالترتيب الإلكتروني بما يلي:

١ – اتفاق مجموعة من العلماء الذين ساهموا بمجهودات كبيـــرة للتوصـــل إلـــى الترتيب الإلكتروني الصحيح للعناصر، ومن هؤلاء العلماء كل من هارســـون (Harrison) ورسل (Russel) وألبرتسون (Albertson) وميقرز (Meggers) – على بعض الأسس لكتابة الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات، ومنها:

أ – تحديد الترتيب الإلكتروني لكل من عناصر (Pm, Tp, Dy, Ho, Er) في الحالـــة المستقرة كما في الجدول (٢– ٥).

ب – تحديد الترتيب الإلكتروني للأيونات الأحادية (Ln^+) لبقية العناصر الأخـــرى وهي عناصر (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu).

٢ – توقع العالم هوند أن الترتيب الإلكتروني للذرات المتعادلة للعناصر اللانثانيـــة هو:

$4f^{0-14}\,5d^0\,6s^2$

ولقد اتضح فيما بعد أن الترتيب الإلكتروني لبعض العناصر بوجود إلكتـــرون (أو ربما أكثر) في الغليف (5d) هو:

La : $4f^0\,5d^1\,6s^2$

Gd : $4f^7\,5d^1\,6s^2$

Tb : $4f^8\,5d^1\,6s^2$ or $4f^7\,5d^2$

Lu : $4f^{14}\,5d^1\,6s^2$

ويمكن تبرير وجود هذا الإلكترون في (5d) لعنصر الجادلينيوم (Gd) مثلاً بأن توزع سبعة إلكترونات في (4f) يحقق له ثباتاً أكثر بنصف امتلاء الغليف (4f) من توزع جميع الإلكترونات الثمانية بين مدارات الغليف (4f) الفرعية، أمـــا عنصـــر

(Lu) فوجود أربعة عشر إلكتروناً في المدارات الفرعية لـــ (4f) جعل الإلكتـــرون الخامس عشر يشغل الغليف (5d).

٣ – يمكن أن تعزى بعض أوجه الشبه في الخـــواص الكيميائيـــة بـــين عناصـــر المجموعة لوجود الغليف (4f) بمداراته الفرعية السبعة التي تتســـع لــــ (14) إلكتروناً وإمكانية انتقال الإلكترونات بينها، وإن كان هذا الدور ثانوياً.

٤– طبيعة مستويات الطاقة الناتجة هي بسهولة فقد ثلاثة إلكترونات من الغليفـــين (6s, 5d) لتكوين الحالة التأكسدية الثلاثية.

٥ – لا تدخل إلكترونات الغليف (4f) في تكوين الروابط الكيميائية، ولكن يمكن أن تتأثر قليلاً بمجالات الذرات المجاورة.

٦– تلعب إلكترونات الغليف (4f) دوراً مهماً في الخواص الطبيعية كالمغناطيســـية والطيفية لكثير من عناصر المجموعة.

يبين الجدول (٢– ٥) الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيـــدات فـــي الحالـــة المستقرة.

جدول (٢ – ٥) الترتيب الإلكتروني للانثانيدات في الحالة المستقرة

العنصر	العدد الذري	الترتيب الإلكتروني	
		المفترض	الملاحظ
Sc	21	$_{18}[Ar]4s^2 \quad 3d^1$	$_{18}[Ar]4s^2 \quad 3d^1$
Y	39	$_{36}[Kr]5s^2 \quad 4d^1$	$_{36}[Kr]5s^2 \quad 4d^1$
La	57	$_{54}[Xr]6s^2 \quad 5d^1$	$_{54}[Xr]6s^2 \quad 5d^1$
Ce	58	$[Xe]6s^2\ 4f^2 \quad 5d^0$	$[Xe]6s^2\ 4f^1 \quad 5d^1$
Pr	59	$[Xe]6s^2\ 4f^2 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^3 \quad 5d^0$
Nd	60	$[Xe]6s^2\ 4f^3 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^4 \quad 5d^0$
Pm	61	$[Xe]6s^2\ 4f^4 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^5 \quad 5d^0$
Sm	62	$[Xe]6s^2\ 4f^5 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^6 \quad 5d^0$
Eu	63	$[Xe]6s^2\ 4f^6 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^7 \quad 5d^0$
Gd	64	$[Xe]6s^2\ 4f^7 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^7 \quad 5d^1$
Tb	65	$[Xe]6s^2\ 4f^8 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^9 \quad 5d^0$
Dy	66	$[Xe]6s^2\ 4f^9 \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{10} \quad 5d^0$
Ho	67	$[Xe]6s^2\ 4f^{10} \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{11} \quad 5d^0$
Er	68	$[Xe]6s^2\ 4f^{11} \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{12} \quad 5d^0$
Tm	69	$[Xe]6s^2\ 4f^{12} \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{13} \quad 5d^0$
Yb	70	$[Xe]6s^2\ 4f^{13} \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{14} \quad 5d^0$
Lu	71	$[Xe]6s^2\ 4f^{14} \quad 5d^1$	$[Xe]6s^2\ 4f^{14} \quad 5d^1$

٢ – ٤ نتائج الترتيب الإلكتروني

يمكن تقسيم هذه النتائج إلى نوعين هما:

٢ – ٤ – ١ نتائج غير مباشرة

سيتم في هذا الجزء التطرق لبعض حالات الأكسدة المميزة للعناصر مثل (Ln^{2+}, Ln^{3+}, Ln^{4+}, Ln^{5+}) مع الإشارة لما تمتاز به كل حالة أكسدة من خواص وذكر أمثلة للمركبات التي يكون فيها عنصر اللانثانيوم ثلاثياً، وكذلك لظاهرة الانكماش اللانثاني للعناصر، وأهم نتائج هذا الانكماش:

٢–٤–١–١ حالات الأكسدة

تُظهر العناصر اللانثانية حالات أكسدة مختلفة لميلها للوصول لأكثر الأوضاع استقراراً، ومن أهم هذه الحالات الثنائية والثلاثية والرباعية.

أولا: حالات الأكسدة الثنائية The Divalent State

يكون عدد قليل من عناصر اللانثانيدات حالة الأكسدة الثنائية التي توصف بأنها حالة شاذة، وكانت البداية لتحضير أول عنصر بهذه الحالة التأكسدية في أوائل القرن العشرين (1906) على يد العالمين كاسيس (Cazes) وماتقنون (Matignon) اللذين تمكنا من تحضير أيون (Sm^{2+}) بعملية اختزال كلوريد السماريوم الثلاثي عند درجات حرارة عالية.

كما تمكن بعد ذلك كل من العالمين يوربـــان (Urbain) وبوريـــون (Bourion) سنة (1911) من تحضير كلوريد اليوروبيوم الثنائي بعملية اختزال الكلوريد الثلاثي بالهيدروجين:

$$2\ EuCl_3 \longrightarrow 2\ EuCl_2 + 2\ HCl \qquad (1)$$

ولعل العمل الأكثر أهمية في هذا المجال هو الحصول على كلوريد اليتيربيوم الثنائي ($YbCl_2$) باختزال الكلوريد الثلاثي بالهيدروجين على يد كل مـــن العـــالمين كليم (Klemm) وسكوتش (Schutch) سنة (1929)، وكذلك ما قام بـــه بـــال (Ball) وينتيما (Yntema) اللذين تمكنا من تحضير أيـــونى (Eu^{2+}, Yb^{2+}) فـــي المحلـــول المائي بعملية اختزال إلكتروليتي (Electrolytic Reduction).

(١) تحضير مركبات اللانثانيدات ثنائية الأكسدة

أمكن تحضير مجموعة من المركبات ثنائية الأكسدة لعناصر اللانثانيدات بعملية الاختزال أو الأكسدة، شملت عناصر (Nd, Eu, Tm, Yb, Lu)، ومن أهم هذه الطرق ما يلي:

١ – اختزال الأملاح بالذرات الحرة والمركبات:

تستخدم هذه الطريقة مع أملاح الفلوريدات والكلوريدات والأكاسيد، ومن أمثلة هذه التفاعلات:

$$2\ SmCl_3 + H_2 \longrightarrow 2\ SmCl_2 + 2\ HCl \qquad (2)$$

$$6\ SmCl_3 + 8\ NH_3 \longrightarrow 6\ SmCl_2 + 6\ NH_4Cl + N_2 \qquad (3)$$

$$Ln_2O_3 + Ln \longrightarrow 3\,LnO \quad (Ln = Sm, Eu) \qquad (4)$$

$$4\,LnX_3 + 2\,Ln \longrightarrow 6\,LnX_2 \quad (Ln = Nd\,,\,Tm) \qquad (5)$$

$$2\,SmCl_3 + Mg \longrightarrow 2\,SmCl_2 + MgCl_2 \qquad (6)$$

$$3\,SmCl_3 + Al \longrightarrow 3\,SmCl_2 + AlCl_3 \qquad (7)$$

٢ – الاختزال في المحاليل بمملغم الخارصين

هذه الطريقة مناسبة مع اليوربيوم الثلاثي:

$$Eu^{3+}(aq) + Zn + Hg \longrightarrow Eu^{2+}(aq) \qquad (8)$$

$$Ln^{3+}(aq) + Zn + Hg \longrightarrow Ln^{2+}(aq) \qquad (9)$$

أما السماريوم والييتربيوم فالاختزال غير ممكن

$$Sm^{3+} + (aq) + Zn + Hg \not\longrightarrow$$

$$Yb^{3+} + (aq) + Zn + Hg \not\longrightarrow$$

٣ – الاختزال الحراري لليوديدات اللامائية

$$2\,LnI_3\,(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,LnI_2\,(s) + I_2\,(g) \qquad (10)$$

$(Ln = Sm\,,\,Eu\,,\,Yb)$

وتزداد قابلية الأكسدة للأيونات $(Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+})$ وفق الترتيب $(Sm^{2+} < Yb^{2+} < Eu^{2+})$، وبالنسبة للهالوجينات (Cl^-, Br^-, I^-) فإن ترتيبها هو $(Cl^- < Br^- < I^-)$، $(Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+})$.

٤ – الأكسدة:

تتم عملية الأكسدة هذه للعنصر الحر باستخدام العامل المؤكسد المناسب:

$$Ln + \text{oxidizing agent} \longrightarrow Ln^{2+} \qquad (11)$$

(Ln = Sm, Eu, Yb)

(٢) خواص الأيونات ثنائية الأكسدة

تمتاز الأيونات ثنائية الأكسدة للانثانيدات بمجموعة من الخواص تميزها عن بقية الأيونات الأخرى للعناصر.

وتوضح قيم أنصاف أقطار البلورات للأيونات الثنائية (crystal radii) لكل من اللانثانيدات وبعض العناصر القلوية الأرضية (alkali Earth metals) وجود تشابه بين مركباتها في خاصتي الذوبانية والتركيب البلوري (crystal structure) لعنصري (Eu, Yb) وعنصري (Sr, Ba)؛ ولذا يستخدم أيونا (Sr^{2+}, Ba^{2+}) في عملية فصل اللانثانيدات عن بعضها كما سيتضح ذلك عند مناقشة موضوع فصل العناصر في الفصل الرابع.

تتصف بعض الأيونات ثنائية الأكسدة لعناصر اللانثانيدات بثبات مميز يعزى بالدرجة الأولى للترتيب الإلكتروني لهذه الأيونات، ويتميز بهذه الصفة أيونا اليوربيوم واليتيربيوم الثنائيين، حيث يوجد في الغليف (4f) لأيون(Eu^{2+}) سبعة إلكترونات، وهو نصف ما يستوعبه هذا الغليف، أما أيون (Yb^{2+}) فيوجد في الغليف (4f) أربعة عشر إلكتروناً، ويمثل هذا العدد كل ما يستوعبه هذا الغليف. هناك مجموعة من العناصر اللانثانية التي تكون هذه الحالة التأكسدية بنسب متفاوتة من الثبات، وهذه العناصر هي (Pr, Nd, Sm, Tm)، ويمكن إرجاع ذلك الاختلاف في الثبات إلى أسباب حرارية، وحركية إضافة إلى الترتيب الإلكتروني لهذه الأيونات وهو :

Pr^{2+} : $_{54}[Xe]\ 4f^3\ 5d^0\ 6s^0$

Nd^{2+} : $_{54}[Xe]\ 4f^4\ 5d^0\ 6s^0$

Sm^{2+} : $_{54}[Xe]\ 4f^6\ 5d^0\ 6s^0$

Tm^{2+} : $_{54}[Xe]\ 4f^{13}\ 5d^0\ 6s^0$

تعد هذه الأيونات عوامل مختزلة تتفاوت في قدرتها على الاختزال، ويمكن الإشارة إلى أن العوامل المختزلة القوية من بين الأيونات الثنائية هي (Eu^{2+}, Sm^{2+}, Yb^{2+}) وفق الترتيب التالي:

$$Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+}$$

7	14	6	عدد الإلكترونات في f

لذا تتأكسد العوامل المختزلة (Sm^{2+}, Yb^{2+}) بوجود أيون الهيدرونيوم حسب التفاعل التالي:

$$2\,Ln^{2+}(aq) + 2\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Ln^{3+}(aq) + 2\,H_2O + H_2(g) \qquad (12)$$

أما أيون (Eu^{2+}) وهو العامل المختزل الأقوى فتحتاج أكسدته لوجود الأكسجين إضافة إلى الهيدرونيوم:

$$4\,Eu^{2+}(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + O_2 \longrightarrow 4\,Eu^{3+}(aq) + 6\,H_2O \qquad (13)$$

ثانيا: الحالة الثلاثية The Trivalent State

هي الحالة الأكثر ثباتاً، والأكثر شيوعاً لمجموعة العناصر اللانثانية، فتجد مثلاً أن عنصر اللانثانيوم (La) يكون الحالة التأكسدية الثلاثية الثابتة، وسبب الثبات هو أن إزالة ثلاثة إلكترونات تعطي الترتيب الإلكتروني لغاز الزينون الخامل.

$_{57}La : _{54}[Xe]\ 4f^0\ 5d^0\ 6s^0$

أما عنصرا (Gd, Lu) فيعطيان حالة أكسدة ثلاثية ثابتة بترتيب إلكتروني مميـز بوجود سبعة إلكترونات في الغليف (4f) لعنصر (Gd) [أي نصف ما يستوعبه (4f) من الإلكترونات] أو بامتلاء الغليف (4f) بالإلكترونات بالنسبة للوتيتيوم في الحالـة الثلاثية:

$_{64}Gd : _{54}Xe\ \ 4f^7\ \ 5d^0\ \ 6s^0$

$_{71}Lu : _{54}Xe\ \ 4f^{14}\ \ 5d^0\ \ 6s^0$

لا يمكن في العناصر الثلاثة السابقة إزالة أكثر من ثلاثة إلكترونـات تحـت ظروف كيميائية. ولأن نصف القطر للأيونين الأحادي والثنائي (Ln^+, Ln^{++}) أكبر من الأيون الثلاثي (Ln^{3+})؛ لذا فإن الطاقة المحفوظة (Saved Energy) في عمليـة التأين أقل من طاقة الهدرجة أو الشبكة البلورية في الأمـلاح الصـلبة للأيونـات الثلاثية بالمقارنة بطاقة الشبكة أو التميؤ في الأيونات الأحادية والثنائية.

وعلى أي حال فإن الترتيب الإلكتروني المميز لحالة الأكسدة الثلاثية للعنصر هو:

$4f^n\ \ 5f^0\ \ 6s^0$

بغض النظر عن الترتيب الإلكتروني للعنصر هل هو من النوع:

$4f^n\ \ 5f^1\ \ 6s^2$

أو من النوع:

$4f^{n+1}\ \ 5f^0\ \ 6s^2$

(١) خواص مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة

تمتاز مركبات العناصر ثلاثية الأكسدة بعدد من الخواص يمكن إجمالها فيما يلي:

(أ) الأكسدة والاختزال

الأكسدة

يمكن أكسدة الأيون الثلاثي لعنصر لانثاني بوجود عامل الأكسدة المناسب، ويعبر عن التفاعل بكمية الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون لتكوين الأيون الرباعي كما يلي:

$$4Ln^{3+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+\,(aq) \rightleftharpoons 4Ln^{4+}\,(aq) + 2H_2O(aq) \qquad (14)$$

وتميل عناصر (Ce, Pr, Tb) لتكوين الأيون الرباعي:

$$Ce^{3+}\,(aq) - e^- \rightleftharpoons Ce^{4+}(aq)$$

يعد هذا الأيون عاملاً مؤكسداً قوياً في المحاليل المائية (طاقة الاختزال تساوي 1.74 volt)، كما يمتاز بالثبات لأن فقده الإلكترون يجعله بوضع أكثر استقراراً يتحقق بعدم وجود إلكترون في الغليف (4f):

$$4f^1 \rightarrow 4f^0$$

أما عنصر (Pr) فيعطي الحالة الرباعية ولكنها أقل ثباتاً من الحالة الرباعية لعنصر(Ce)، والسبب هو الترتيب الإلكتروني (Pr^{4+}) الذي يمتاز بوجود إلكترون واحد في الغليف (4f).

$$Pr^{3+}\,(aq) - e^- \rightleftharpoons Pr^{4+} \qquad (16)$$

$$4f^2 \rightarrow 4f^1$$

ويمتاز العنصر الثالث المكون للحالة التأكسدية الرباعية (Tb) بثبات الترتيب الإلكتروني للغليف (4f) حيث توجد سبعة إلكترونات :

$$Tb^{3+} (aq) \ -e^- \ \rightleftharpoons \ Tb^{4+} (aq) \qquad (17)$$

$$4f^8 \rightarrow 4f^7$$

الاختزال:

يعبر عن تفاعل الاختزال بمقدار الطاقة المنطلقة عند اتحاد أيوني الغاز ليكوّنا المركب المائي، وهذه هي طاقة التميؤ:

$$Ln^{3+} (aq) + \tfrac{1}{2} \ H_2 (g) \ \rightleftharpoons \ Ln^{2+} (aq) + H^+ (aq) \qquad (18)$$

وتقاوم عناصر اللاثنانيدات الثلاثية التكافؤ الاختزال إلى حالة الأكسدة الثنائية عدا عناصر (Nd, Sm, Eu, Yb, Lu)، وقد أمكن من معرفة قيم حرارات التكوين لهذه العناصر الاستدلال على أنها عوامل مختزلة قوية جداً، ويلاحظ أن أيوني (Sm^{2+}, Lu^{2+}) غير ثابتين بالنسبة لأيوني (Eu^{2+}, Yb^{2+})، اللذين يمتازان بثبات سببه الترتيب الإلكتروني المميز لهما بهذه الحالة التأكسدية:

$$Eu^{3+} (aq) + e^- \ \rightleftharpoons \ Eu^{2+} (aq) \qquad (19)$$

$$4f^6 \rightarrow 4f^7$$

$$Yb^{3+} (aq) + e^- \ \rightleftharpoons \ Yb^{2+} (aq) \qquad (20)$$

$$4f^{13} \rightarrow 4f^{14}$$

(ب) ثبات الحالة الثلاثية

يمكن أن يعزى ثبات الحالة الثلاثية للعوامل التالية:

١ – الانخفاض في طاقة التأين، أي الانخفاض في الطاقة اللازمة لتكوين الأيـون الصلب بعد انتزاع الإلكترون من الذرة المتعادلة.

٢ – الارتفاع في طاقة الشبكة البلورية، أي الارتفاع في الطاقة الناتجة عن اتحـاد الأيونين الصلبين لتكوين المركب الصلب.

٣ – الارتفاع في طاقة التميؤ

وهي الطاقة الناتجة عن اتحاد الأيونين المائيين لتكوين المركب المائي وتعطـى بالمعادلة:

$$\Delta H = -\frac{N_A z^2 e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\sum}\frac{1}{\sum^2}\frac{\partial E}{T}\right) \qquad (2\text{-}4)$$

حيث :

N_A عدد أفوقادرو

T درجة الحرارة

z الشحنة النووية

E شحنة الإلكترون

r نصف قطر الأيون

Σ ثابت العزل

٤- الترتيب الإلكتروني المميز

تمتاز مجموعة من العناصر بالحالة التأكسدية الثلاثية الثابتة، ويعـزى هـذا الثبات- كما أشير إلى ذلك سابقاً- إلى وصول العنصر بحالته الثلاثية إلى الترتيب الإلكتروني المميز للغاز الخامل؛ وذلك لعنصر (La) أو لترتيب إلكتروني مميـز بنصف امتلاء كما في ($Gd^{3+}, 4f^7$) أو امتلاء كامل كما في ($Lu^{3+}, 4f^{14}$).

ويمكن القول إنه يسهل تحول المعدن إلى حالة الأكسدة الثلاثية في الوسطين الحمضي والقاعدي يؤكد ذلك التفاعلان التاليان:

$$\text{a. } Ln\,(s) + X\,H_2O \rightleftharpoons Ln\,(H_2O)_X + 3e^- \qquad (21)$$

وسط حمضي

$$\text{b. } Ln\,(s) + 3OH^- \rightleftharpoons Ln\,(OH)_3 + 3e^- \qquad (22)$$

وسط قاعدي

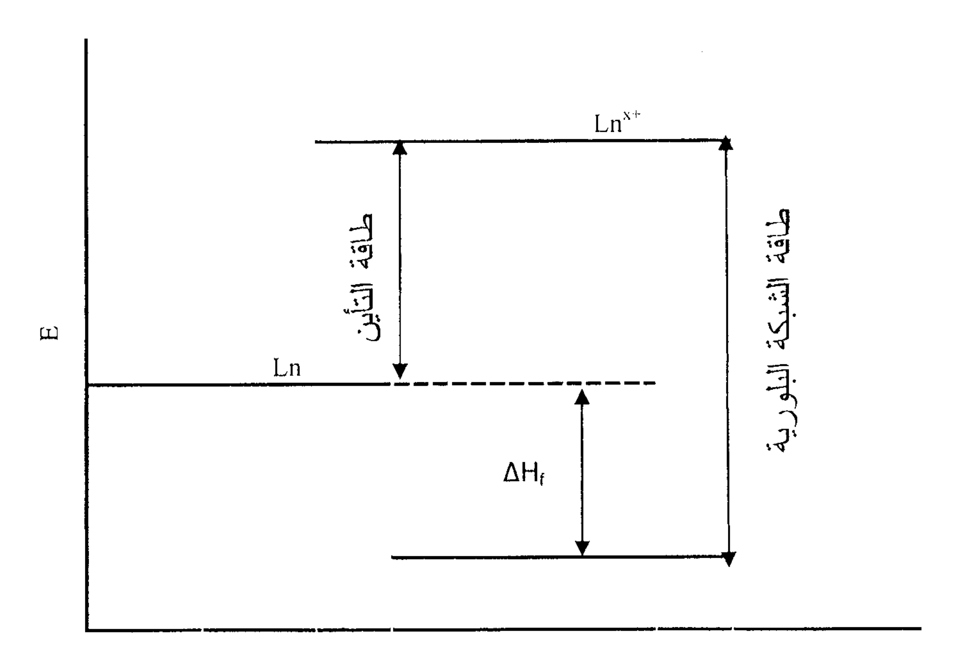
وهذا بدوره يؤكد قوة القدرة الاختزالية لهذه العناصر مما يقتضي انخفاض الطاقة المطلوبة لتكوين هذه الأيونات الثلاثية، وكذلك ارتفاع طاقة التميؤ المبثة عندما تُميأ الأيونات الثلاثية في الحالة الغازية.

وتجدر الإشارة هنا إلى تحول كل العناصر من الحالة الرباعية عـدا (Ce^{4+}) والثنائية عدا (Eu^{2+}) إلى الحالة الثلاثية في الوسط المائي.

(جـ)الرابطة الأيونية The Ionic Bond

تمتاز مركبات هذه العناصر بدرجات انصهار وغليان عاليـة، كمـا تمتـاز بالتوصيل الكهربائي الجيد لمصهور هذه المركبات، وهذه يستدل بها على الرابطـة

الأيونية التي تتميز بكبر قيم طاقاتها، ويمكن أن يعزى تكوين الرابطة الأيونية لما تتميز به العناصر اللانثانية من خاصية معدنية (Electropositivity)، وبالتالي انخفاض طاقة التأين، وقوة تفاعل شبيهة بعنصر الكالسيوم . وإذا أخذنا في الاعتبار الارتفاع في طاقة الشبكة البلورية نجد أن العوامل مواتية لتكوين الرابطة الأيونية، بمعنى آخر فإن طاقة التكوين للمركب الأيوني (ΔH^0_f) عالية القيمة سلباً. انظر الشكل ٢- ٤:



شكل: ٢-٤ رسم يوضح قيمة طاقة التكوين (مجموع طاقة التأين الموجبة وطاقة الشبكة البلورية السالبة).

(د) الذوبانية في الماء

يمكن تصنيف مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة من حيث الذوبان في الماء إلى نوعين هما:

– ذائبة في الماء

تضم مجموعة من مركبات المعادن ثلاثية الأكسدة تذوب في الماء، لعل أهمها الكلوريدات، والأيوديدات، والنترات، والخلات، والبرومات، وعدد من النترات المزدوجة.

– غير ذائبة في الماء

من أمثلة هذا النوع من المركبات الفلوريدات، والأكاسيد، والهيدروكسيدات، والكربونات، والفوسفات، والكرومات، والأكسالات، ولقد حاول العديد من العلماء تفسير صفة الذوبانية لمركبات اللانثانيدات وذلك على أساس الاختلاف في أنصاف الأقطار الأيونية، ولكن وجدوا صعوبة في ذلك، لأن صفة الإذابة تختلف من ملح لآخر، فالهيدروكسيدات $Ln(OH)_3$ مثلا تقل ذوبانيتها في الماء بنقص أنصاف أقطار أيوناتها، بينما تزداد ذوبانية أملاح الماجنسيوم المزدوجة $LnMg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ بنقص نصف القطر الأيوني. كما لوحظ أيضاً أن هناك تفاوتاً في هذه الصفة بين أملاح اللانثانيدات نفسها حيث يلاحظ الاختلاف بين أملاح عناصر مجموعة السيريوم (cerium group) ومجموعة اليتريوم (ytterium group) يمكن إجماله فيما يلي:

١ – مجموعة السيريوم The Cerium Group

يطلق على هذه المجموعة أيضاً اسم العناصر الخفيفة أو المجموعة الأولى، وتضم عناصر (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)، والملاحظ على هذه المجموعة ما يلي:

- ذوبان نتراتها في الماء بسهولة.
- ذوبان نتراتها في حمض النتروجين بصعوبة مع التسخين.

- عدم ذوبان بقية أملاحها بالماء بينما تذوب أملاح العناصر القلوية الأرضية فيه.
- تتصف بقاعدية عالية مشابهة لقاعدية مركبات عنصري الكالسيوم والسترانشيوم القلويين الأرضيين، وبسهولة امتصاص أكاسيدها لغاز ثاني أكسيد الكربون من الهواء، كما إنها تتميز بتفاعلها الشديد مع الماء مطلقة الهيدروجين:

$$2\,Ln + 6\,H_2O \longrightarrow 2Ln(OH)_3 + 3\,H_2 \qquad (23)$$

٢ – مجموعة اليتريوم The Yttrium Group

هي المجموعة الثانية من العناصر التي تسمى بالعناصر الثقيلة، وتضم العناصر التالية (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ، والملاحظ على مركبات هذه المجموعة ما يلي:

- أنها لا تذوب في الأحماض حتى مع التسخين الشديد.
- أن كربوناتها لا تذوب بالماء، ولكن يسهل الذوبان بوجود أيون الكربونات.
- لا تذوب أكسالاتها في الماء، ويسهل هذا الذوبان بوجود أيون الأكسالات.
- أنها أقل قاعدية من المجموعة الأولى، وتشابه في قاعديتها عنصر الألمونيوم.

ويوضح الجدول (٢-٦) بعض أوجه الاختلاف بين مركبات المجموعتين.

جدول ٢ – ٦ الاختلاف في الذوبانية بين المجموعتين

مجموعة اليتريوم	مجموعة السيريوم	الأيون السالب
ذائب	ذائب	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-
—	—	ClO_4^-, BrO_3^-
—	—	$C_2H_3O_2^-$
غير ذائب	غير ذائب	F^-
غير ذائب	غير ذائب	OH^-
يذوب بنسبة قليلة	يذوب بنسبة قليلة	HCO_2^-
يذوب في $C_2O_4^{2-}$	غير ذائب في $C_2O_4^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$
يذوب في CO_3^{2-}	غير ذائب في CO_3^{2-}	CO_3^{2-}
ذائب بنسبة قليلة	متوسط الذوبان	NO_3^-
غير ذائب	غير ذائب	PO_4^{3-}

والواقع أنه ليس هناك سبب محدد يمكن أن تعزى إليه عملية الذوبان للمركبات اللانثانية وإن بذلت جهود كبيرة لمعرفة المركبات الذائبة، ويوضح جـــدول (٢-٧) التالي بعضاً منها لعدد من المركبات اللانثانية عند درجات حرارة مختلفة:

جدول ٢ – ٧ بعض الأملاح اللانثانية في (100 g) من الماء

الكاتيون	$Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$ (20°C)	$Ln(BrO_3)_3.9H_2O$ (25°C)	$Ln[(CH_3)_2PO_4]_3.H_2O$ (25° C)	$LnCl_3.6H_2O$ (20°C)
Y^{3+}	9.76	-	28	217.0
La^{3+}	-	462.1	103.7	-
Ce^{3+}	9.43	-	79.5	-
Pr^{3+}	12.74	196.1	64.1	-
Nd^{3+}	7.00	151.3	56.1	243.0
Pm^{3+}	-	-	-	-
Sm^{3+}	2.67	117.3	35.2	218.4
Eu^{3+}	2.56	-	-	-
Gd^{3+}	2.89	110.5	23.0	-
Tb^{3+}	3.56	133.2	12.6	-
Dy^{3+}	5.07	-	8.24	-
Ho^{3+}	8.18	-	-	-
Er^{3+}	16.00	-	1.78	-
Tm^{3+}	-	-	-	
Yb^{3+}	34.78	-	1.2	
Lu^{3+}	47.27		-	

(٢) مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة

The Trivalent Lanthanides Compounds

أمكن التعرف على الشكل البلوري لمركبات المعادن ثلاثية الأكسدة باستخدام جهاز أشعة إكس (X-rays)، واستدل به على وجود الأيون الثلاثي على هيئة مركبات بلورية صيغتها (LnX_3)

حيث: $X = OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, C_2O_4^{2-}$

ومما تجدر الإشارة إليه هنا أن قاعدية المركبات الهيدروكسيدية تزداد بازدياد الوزن الذري للعنصر، ويمكن ترسيبها من المحاليل بإضافة محلول قاعدي مخفف ولا تذوب في الكميات الفائضة من القاعدي إذا كانت على هيئة أملاح مثل (LnX_3) حيث ($X = F^-, Cl^-, Br^-, PO_4^{3-}$)، وتتميز هذه الأيونات بمقاومتها للحرارة بشكل عام، كما تتميز الفلوريات بشكل خاص بعدم الذوبانية حتى في الوسط الحمضي، وتستخدم هذه الخاصية للكشف على هذه العناصر. يكون فلوريد الإسكانديوم (ScF_3) المعقد (ScF_6^{3-}) عند إضافة فائض من الفلوريد إليه وبالتالي يذوب في هذا الوسط، أما فلوريدات العناصر الأخرى فضعيفة الذوبان في حمض (HF). من ناحية أخرى فإن الكلوريدات تترسب من محاليلها على هيئة الملح (MOCl) عند التسخين ما عدا السكانديوم فهو يعطي الأكسيد مباشرة.

ثالثاً الحالة الرباعية The Tetravalent State

تكوّن مجموعة من العناصر اللانثانية حالة الأكسدة الرباعية، وهي عناصر (Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy)، ومثل الحالتين الثنائية و الثلاثية تميل بعض العناصر مثل (Ce, Tb) لتكوين هذه الحالة التأكسدية، لأن وصولها للثبات المنشود يتحقق

بترتيب إلكتروني مميز للغليف (4f). ومن ناحية أخرى فإن حالة الأكسدة الرباعية تشبه الثنائية في كونها حالة شاذة لعناصر اللانثانيدات.

(١) تحضير مركبات اللانثانيدات رباعية الأكسدة

أمكن الحصول على المركبات بطرق مختلفة تعتمد على الأكسدة ، يمكن الإشارة إليها بشكل موجز فيما يلي:

(أ) الأكسدة

الأكسدة بالأكسجين

أمكن باستخدام هذه الطريقة الحصول على أكاسيد اللانثانيدات ذات الصيغة (LnO_2) لعناصر (Ce, Pr, Tb) وذلك عند التسخين لدرجات عالية للأكاسيد الثلاثية كما يتضح من المعادلتين التاليتين:

$$2\,Pr_2O_3 + O_2 \xrightarrow[100\ atm]{500^\circ C} 4\,PrO_2 \tag{24}$$

$$2\,Tb_2O_3 + O_2 \xrightarrow{450^\circ C} 4\,TbO_2 \tag{25}$$

كما أمكن الحصول على أكسيد السيريوم (CeO_2) بعملية الحرق المباشر لمعدن السيريوم في الهواء:

$$Ce + O_2 \longrightarrow CeO_2 \tag{26}$$

أو من حرق أكسالات السيريوم في وجود الأكسجين كما في التفاعل التالي:

$$Ce(C_2O_4)_3 + O_2 \longrightarrow CeO_2 + 6\,CO_2 \tag{27}$$

ويمتاز أكسيد السيريوم الناتج بأنه غير نشط، وبأنه لا يذوب في الأحماض القوية، ولكن يذوب في وجود عوامل مختزلة مثل (Sn^{II}) حيث يتحول السيريوم

الرباعي إلى السيريوم الثلاثي ثم يستعاد السيريوم الرباعي بعد ذلك عند معالجة الثلاثي بعوامل مؤكسدة قوية مثل (Persulphate).

وتجدر الإشارة إلى أن أيون (Ce^{4+}) من أكثر الأيونات ثباتاً في الوسط المائي وفي الحالة الصلبة مقارنة بأيونات اللانثانيدات الأخرى.

كما تم الحصول على أكسيد السيريوم (CeO_2) من أكسيد المركب (Ce_2O_3) بمادة مؤكسدة مثل برمنجات البوتاسيوم في المحاليل المتعادلة أو بوجود (potassium persulphate) في الوسط الحمضي أو بوجود الأكسجين في الوسط القاعدي.

$$Ce_2O_3 + \text{Oxidizing agent} \longrightarrow 2\,CeO_2 \qquad (28)$$

وهناك نوعان من أكاسيد السيريوم الرباعية، الأول: الأكسيد المائي ($CeO_2 . XH_2O$)، ويمتاز بأنه:

- سهل الذوبان في الأحماض.
- ضعيف القاعدية إلا أنه يتفاعل مع الأحماض (HCl, HBr, HI) وفق التفاعلات التالية:

$$CeO_2 . X\,H_2O + 4\,HCl \longrightarrow CeCl_4 + (2 + X)\,H_2O \qquad (29)$$

$$+ 4\,HBr \longrightarrow CeBr_4 + (2 + X)\,H_2O \qquad (30)$$

$$+ 4\,HI \longrightarrow CeI_4 + (2 + X)\,H_2O \qquad (31)$$

بينما يتفاعل الأكسيد مع HF مكوناً الفلوريد الرباعي:

$$CeO_2 . X\,H_2O + 4\,HF \longrightarrow CeF_4 + (2 + X)\,H_2O \qquad (32)$$

أما النوع الثاني (CeO_2) فمن صفاته:

١ – أنه أضعف قاعدية من الأكسيد($CeO_2 . X\ H_2O$) لذا لا يتفاعل مع حمضي (HCl, HNO_3).

٢ – أنه أضعف قاعدية من أكسيد السيريوم الثلاثي Ce_2O_3 لصغر نصف قطر الأيون الرباعي عن الثلاثي.

ب – الأكسدة بإستخدام الفلورين

أمكن الحصول عند معاملة الفلورين مع الهاليد الثلاثي (CeF_3) عند درجات حرارة تتراوح بين ($300 - 500^oC$) على الهاليد الرباعي (CeF_4):

$$CeF_3 + \frac{1}{2}\ F_2 \xrightarrow{300\text{-}500^oC} CeF_4 \qquad (33)$$

كما أمكن تحضيره في الوسط اللامائي نفسه بتفاعل الفلورين مع CeF_3 أو $CeCl_3$ عند درجة حرارة الغرفة، وأمكن أيضاً تحضير فلوريد البرازادوميوم (PrF_4) بطريقة مماثلة.

أما بخصوص حالات الأكسدة الأعلى من الرباعية فسيتم التطرق إليها عند الحديث عن الكيمياء التناسقية لعناصر اللانثانيدات*.

ب – التبادل

تستخدم هذه الطريقة لتحضير بعض المركبات اللانثانية باستخدام مجموعة من المركبات مثل:

١ – الهيدروكسيدات

يتفاعل هيدروكسيد السيريوم مع حمض النتروجين ليكوِّن نترات السيريوم وفق التفاعل التالي:

$$Ce(OH)_4 + 4\ HNO_3 \longrightarrow Ce(NO_3)_4 + 4\ H_2O \qquad (34)$$

٢ – الأكاسيد

يتفاعل الأكاسيد اللانثاني مع رابع كلوريد الكربون ليتكوَّن كلوريد اللانثانيوم وفق التفاعل التالي:

---

* أنظر الفصل الثالث.

$$2\,Ln_2O_3 + 3\,CCl_4 \rightleftharpoons 4LnCl_3 + 3\,CO_2 \qquad (35)$$

٣- الهاليدات

يتفاعل الهاليد اللانثاني مع هاليد معدن آخر مثل فلوريد الصوديوم كما في التفاعل التالي:

$$LnCl_3 + 3\,NaF \rightleftharpoons LnF_3 + 3\,NaCl \qquad (36)$$

٢-٤-١-٢ الانكماش اللانثاني The Lanthanides Contraction

يقصد بالانكماش اللانثاني النقص المعتبر والمتتابع في أنصاف أقطار الذرات أو الأيونات مع الزيادة في العدد الذري، أي أن (La) له نصف قطر أكبر من (Lu) بمقدار (0.143 Å)، وأن نصف قطر أيون (La^{3+}) أكبر من نصف قطر أيون (Y^{3+}) بما قيمته (0.18 Å)، وبالتالي يتوقع أن يصبح نصف قطر أيون (Hf^{4+}) أكبر من قطر أيون (Zr^{4+}) بمقدار (0.2 Å)، ولكن بسبب هذا الانكماش يتعادل نصفا القطرين لكل من (Hf^{4+}) و (Zr^{4+}) والسبب الرئيس لهذا الانكماش هو عدم وجود حجب كاف للإلكترون عند جذبه بالنواة، فمن عنصر (La) إلى (Lu) تزداد الشحنة النووية، وتزداد الإلكترونات بوحدة واحدة في كل خطوة – إلا أنه بسبب الشكل الفراغي لمدارات (4f) – لا يجد الإلكترون المضاف غطاء من الإلكترونات الموجودة في هذا الغليف فيزداد جذبه من قبل النواة مما يتسبب في انكماش حجم الغليف (4f) ككل، وبتراكم هذا الانكماش ينتج الانكماش اللانثاني الكلي، وبالرغم من أن هذا الانكماش يستمر من عنصر لآخر إلا أنه غير منتظم كما سيتضح لاحقاً. وقد عرفت الظاهرة من قبل في العناصر الانتقالية وسيتم التطرق لهذه العناصر في عناصر اللانثانيدات وأيوناتها بحالة الأكسدة الثلاثية، وبعض الأمثلة للحالتين الثنائية والرباعية، ويوضح جدول (٢-٨) وشكل (٢-٥) قيم أنصاف أقطار ذرات العناصر اللانثانية والعلاقة بين أنصاف الأقطار وبين الأعداد الذرية.

(١) الانكماش الذري

بالرجوع إلى الجدول ٢–٨ والشكل ٢–٥ يلاحظ الآتي:

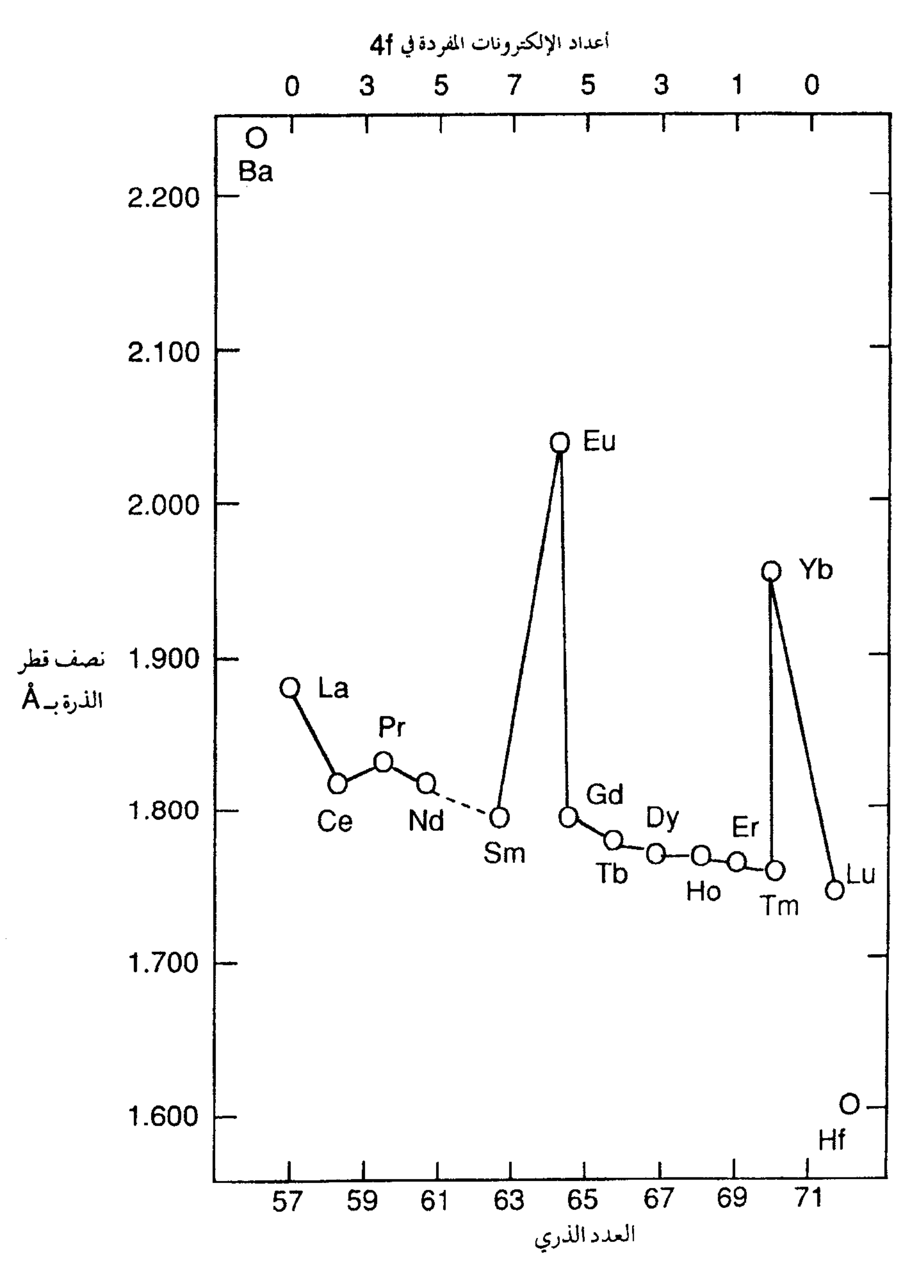
١ – أن نصف قطر ذرة السكانديوم (1.641 Å) أقل من نصف قطر ذرة اليتيريوم (1.801 Å) حيث يزداد نصف القطر للعناصر في الجدول الدوري في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل.

٢ – يبلغ نصف قطر ذرة اللانثانيوم (1.877 Å)، ويبدأ النقص في نصف القطر من اللانثانيوم إلى السيريوم، ويعزى الانخفاض الحاد في نصف القطر عند عنصر السيريوم لميله لتكوين الحالة التأكسدية الرباعية الثابتة بسبب ترتيبها الإلكتروني المميز ($4f^0$).

جدول ٢ – ٨ أنصاف أقطار ذرات وأيونات اللانثانيدات

الرمز	العدد الذري	نصف القطر الذري	أنصاف اقطار الأيونات A		
			Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
Sc	21	1.641		0.68	
Y	39	1.801		0.88	
La	57	1.877		1.061	
Ce	58	1.82		1.034	0.92
Pr	59	1.828		1.013	0.90
Nd	60	1.821		0.995	
Pm	61	-		(0.979)	
Sm	62	1.802	1.11	0.946	
Eu	63	2.042	1.09	0.950	
Gd	64	1.802		0.938	
Tb	65	1.782		0.923	0.84
Dy	66	1.773		0.908	
Ho	67	1.766		0.894	
Er	68	1.757		0.881	
Tm	69	1.746	0.94	0.869	
Yb	70	1.940	0.93	0.858	
Lu	71	1.734		0.848	

٣ – يعود الخط المتعرج إلى مساره عند عنصر البرازادميوم (Pr) الذي له نصف القطر (1.828 Å) لميله لتكوين حالة الأكسدة الثلاثية.



شكل ٢ ـ ٥ أنصاف أقطار اللانثانيدات والباريوم والهافنيوم.

٤ – يستمر التدرج في النقص من (Pr) إلى عنصر السماريوم (Sm)، وعند عنصر (Sm) يكون هناك حدة في انخفاض نصف القطر (1.802Å) لميله لتكوين الأكسدة الرباعية.

٥ – يحصل ارتفاع مفاجئ وحاد (2.042Å) عند اليوروبيوم (Eu)، والذي يعزى لميل العنصر لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة المميزة بالترتيب الإلكتروني ($4f^7$).

٦ – ينخفض بحدة نصف القطر من (Eu) إلى الجادلينيوم (Gd)، فنجد أن نصف قطر ذرة الجادلينيوم يساوى (1.802Å)، ويمكن أن تعزى الحدة في الانخفاض لميل عنصر (Gd) لتكوين الحالة التأكسدية الثلاثية بترتيبها الإلكتروني المميز ($4f^7$).

٧ – يعود التدرج في الانخفاض في نصف القطر من (Gd) إلى الثوليوم (Tm) حيث نجد أن نصف قطر عنصر(Tm) يساوي (1.746 Å).

٨ – يتكرر الارتفاع الحاد في نصف القطر مرة أخرى عند عنصر اليتيربيوم (1.940A) ومرد ذلك ميل عنصر (Yb) لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة المميزة بترتيبها الإلكتروني ($4f^{14}$) .

٩ – ينخفض بحدة نصف قطر ذرة اللوتيتيوم (1.734 Å) لميل عنصر (Lu) لتكوين حالة الأكسدة الثلاثية الثابتة المميزة بالترتيب الإلكتروني ($4f^{14}$).

١٠ – يعزى الارتفاع البسيط الذي يطرأ على أنصاف أقطار كل من عنصري (Sm, Tm) لميلهما لتكوين حالة الأكسدة الثنائية.

ويمكن تفسير ظاهرة الانكماش اللانثاني بحصول التجاذب بين النواة والإلكترونات في العناصر اللانثانية، والمعلوم أن الغليف (4f) يستوعب أربعة عشر إلكتروناً دون أن يحدث تغير في الترتيب الإلكتروني الخارجي للذرات المتعادلة.

وعند مقارنة هذه الظاهرة بمثلها في العناصر الانتقالية يلاحظ أن العناصر اللانثانية تنكمش بقدر أقل من العناصر الانتقالية، ولعل هذا يعزى لكون قوى التجاذب بين نويات ذرات عناصر اللانثانيدات وإلكترونات الغليف (4f) أقل من قوى التجاذب بين النويات والإلكترونات في ذرات العناصر الانتقالية.

ويمكن القول إن ظاهرة الانكماش اللانثاني وإن كانت ملاحظة في جميع عناصر اللانثانيدات إلا أن الانكماش:

أ – أكبر ما يكون عند إضافة أول إلكترون للغليف (4f) في عنصر السيريوم ثم بعد وجود سبعة إلكترونات في الغليف (4f) أي عند عنصري (Gd و Tb) وأخيراً بعد إضافة الإلكترون الرابع عشر للغليف (4f) أي عند عنصر (Lu) .

ب – أقل ما يكون لعنصري (Eu,Yb) لميلهما لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة.

(٢) انكماش الأيونات

أوضحت الدراسات التي أجريت لأنصاف أقطار أيونات العناصر اللانثانية وجود ظاهرة الانكماش اللانثاني للأيونات الثنائية والثلاثية والرباعية كما يتضح من شكل (٢ –٦).

(أ) الأيونات الثنائية

يوجد عدد قليل من العناصر التي تكون حالة الأكسدة الثنائية، ويلاحظ على هذه الأيونات:

١ – كبر قيم أنصاف أقطار أيونات العناصر التي تكون الحالة الثنائية مقارنة بقيم أنصاف الأيونات الثلاثية والرباعية.

٢ – هناك تدرج في النقص في نصف القطر الأيوني من أيون السماريوم (1.11 Å) إلى أيون اليوربيوم (1.09 Å) ثم بين أيونى الثوليوم (0.94 Å) واليتيربيوم (0.92 A).

٣ – يعزى ازدياد نصف قطر أيوني (Sm^{2+}) و (Eu^{2+}) لوجود ستة وسبعة إلكترونات في الغليف (4f) لكل منهما على الترتيب.

٤ – يعزى نقص نصف قطر أيوني (Tm^{2+}) و (Yb^{2+}) لوجود ثلاثة عشر وأربعة عشر إلكتروناً في الغليف (4f) على الترتيب.

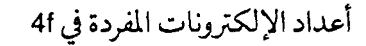
٥ – تتقارب قيم انصاف أقطار أيونات (Sm) و (Eu) و (Tm) و (Yb) الثنائية مع أنصاف أقطار أيونات (Ba) و (Sr) و (Fe) و (Be) على الترتيب (جدول ٢– ٨).

(ب) الأيونات الثلاثية

يلاحظ على هذه الأيونات التدرج في انخفاض أنصاف أقطار أيونات اللانثانيدات من أيون (La^{3+}) الذي يبلغ نصف قطره(1.061 Å) إلى أيون (Lu^{3+}) الذي له نصف القطر (0.848 Å)، وتقترب قيمة نصف قطر أيون (La^{3+}) من أيون (Ac^{3+}) التي تساوي (1.11 Å).

(جـ) الأيونات الرباعية

يتدرج النقص في أنصاف الأيونات الرباعية للعناصر اللانثانية من أيون السيريوم الرباعي (0.92 Å)، إلى أيون التربيوم (0.84 Å)، وتكون أكبر قيمة لنصف القطر لأيون (Ce^{4+}) حيث لا يحتوي الغليف (4f) على أي إلكترون، وأصغر قيمة لأيون (Tb^{4+}) الذي يحتوي فيه الغليف (4f) على سبعة إلكترونات مفردة.



شكل ٢ ـ ٦ أنصاف أقطار أيونات Ln^{2+}, Ln^{3+}, Ln^{4+} .

٢-٤-٢ نتائج الانكماش اللانثانى

نشأ عن الانكماش اللانثاني مجموعة من النتائج شملت الخواص الكيميائية (نتائج غير مباشرة)، والطبيعية (النتائج المباشرة) للعناصر اللانثانية:

٢-٤-٢-١ الخواص الكيميائية

هناك تغير تدريجي في الخواص الكيميائية للعناصر ومركباتها، فتزداد قدرة العناصر على تكوين المركبات المعقدة (Complex Compounds) بشحنات موجبة عالية إلا أن الطابع العام لهذه المركبات هو الصفة الأيونية؛ لأن أغلب المركبات تتكون في حالة الأكسدة الثلاثية (Ln^{3+})، ويتحكم حجم هذا الأيون بدعم هذه الصفة الأيونية.

٢-٤-٢-٢ الخواص الطبيعية

يلاحظ على الخواص الطبيعية ما يلي:

(أ) ازدياد درجة الانصهار بزيادة العدد الذري من (920 °C) لعنصر اللانثانيوم إلى (1652°C) لعنصر اللوتيتيوم، ويشذ عن هذه القاعدة عنصرا اليوروبيوم (Eu)، واليتيربيوم (Yb) اللذان لهما حجم أكبر من بقية العناصر؛ لذا فإن درجتي انصهارهما هما (826°C) و (824°C) على الترتيب.

(ب) ازدياد الكثافة بزيادة العدد الذري من عنصر اللانثانيوم ($6.17\ g/cm^3$) إلى عنصر اللوتيتيوم ($9.84\ g/cm^3$)، أما عنصرا (Eu) و(Yb) فيشذان عن هذه القاعدة لكبر حجميهما بالنسبة لبقية العناصر، وتبلغ كثافتاهما ($5.26\ g/cm^3$) و ($6.98\ g/cm^3$) على الترتيب.

وفيما يلي تفصيل للخواص الطبيعية للعناصر اللانثانية.

تشمل النتائج المباشرة للترتيب الإلكتروني الخواص الطبيعية للعناصر اللانثانية ومركباتها، ومنها الخواص اللونية، والطيفية، والمغناطيسية:

أولاً: الخواص اللونية

أوضحت الدراسات التي أجريت على أيونات العناصر اللانثانية بحالات الأكسدة الثنائية، والثلاثية، والرباعية وجود ظاهرة مميزة للكثير من هذه الأيونات هي تلون أيونات هذه العناصر بألوان مميزة، وأن لون المركب لا يتأثر بإضافة أو وجود مجموعات معقدة، مما يدل على أن اللون صفة مميزة للأيون، وتُظهر أيونات العناصر اللانثانية ألواناً معينة نتيجة انتقال الإلكترونات بين مدارات الغليف (4f) الفرعية، وقد بُذلت محاولات عديدة لفهم هذه الظاهرة التي لوحظ فيها تكرار لألوان الأيونات من (La^{3+}) إلى (Lu^{3+}) بالنسبة لثلاثية الأكسدة، وكذا الحال مع تلك التي تكوِّن حالتي الأكسدة الثنائية والرباعية، ويمكن إجمال الملاحظات بخصوص ظاهرة التلون بما يلي:

١ – تكرار ألوان الأيونات من (La^{3+}) إلى (Gd^{3+}) في الأيونات من (Lu^{3+}) إلى (Gd^{3+}) بمعنى أن لون الأيونات يتبع القاعدة:

$$(14 - n) \Rightarrow n$$

حيث يوجد أربعة عشر عنصراً لانثاني في القطاع (f)، فعند طرح الرقم (n) وليكن (3) مثلاً نصل للون الأيون الذي يوجد فيه أحد عشر إلكتروناً في الغليف (4f)، وبمعنى آخر فإن الأيونات التي يحتوي فيها الغليف (4f) على نفس العدد من الإلكترونات المفردة يكون لها نفس اللون. كما يتضح من الجدول التالي:

جدول ٢-٩ ألوان الأيونات الثلاثية

الأيون	اللون	عدد الإلكترونات المفردة	الأيون
Lu^{3+}	عديم اللون	0	La^{3+}
Yb^{3+}	عديم اللون	1	Ce^{3+}
Tm^{3+}	أخضر	2	Pr^{3+}
Lu^{3+}	أحمر	3	Nd^{3+}
Ho^{3+}	وردي	4	Pm^{3+}
Dy^{3+}	أصفر	5	Sm^{3+}
Tb^{3+}	وردي باهت	6	Eu^{3+}
Gd^{3+}	عديم اللون	7	Gd^{3+}

٢ – بذل عدد من العلماء جهوداً في محاولة لتفسير هذه الظاهرة، وكانت أولى المحاولات ربط ظاهرة التلون بعدد الإلكترونات المفردة في الغليف (4f) والتي وإن كانت صحيحة في حالة الأيونات الثلاثية إلا أنها ليست كذلك في حالات الأكسدة الأخرى، فنجد مثلاً من الجدول (٢- ٩) أن أيوني (Eu^{3+}) و (Tb^{3+}) لهما نفس اللون لاحتواء الغليف (4f) فيهما على نفس العدد من الإلكترونات وهو (6)، بينما نجد أن لون أيون (Eu^{3+}) هو الوردي الباهت، أما أيون (Sm^{3+}) فلونه أحمر على الرغم من احتوائهما على نفس العدد من الإلكترونات في (4f) كما في جدول (٢-١٠):

جدول ٢ – ١٠ ألوان بعض الأيونات اللانثانية

الأيون غير الثلاثي	اللون	عدد الإلكترونات المفردة في (4f)	اللون	الأيون الثلاثي
Ce^{4+}	أحمر برتقالي	0	عديم اللون	La^{3+}
Sm^{2+}	أحمر	6	وردي باهت	Eu^{3+}
Eu^{2+}	أصفر	7	عديم اللون	Gd^{3+}
Yb^{2+}	أخضر	0	عديم اللون	Lu^{3+}

٣ – أيونات (Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}) يحتوي فيها الغليف (4f) على أيونات مفردة ومع ذلك فهي غير ملونة.

٤ – أيونا (Yb^{2+}, Ce^{4+}) ملونان على الرغم من عدم وجود إلكترونات في الغليف (4f) ، ولعل تلون (Ce^{4+}) يعزى لإمكانية انتقال الشحنة بين الأيون والليجاند.

٥ – من المهم تحديد كمية الضوء والمنطقته التي يمتص بها كل أيون، وذلـك لأن اللون ظهر نتيجة امتصاص الضوء بأطوال موجات معينة، وإشعاعه بـأطوال موجات أخرى. وتمتص الأيونات الثلاثية الملونة من منطقتي الضـوء فـوق البنفسجي كما في حالة أيونى (Ce^{3+}, Gd^{3+}) ومنطقة الأشعة تحت الحمراء كما في حالة أيون (Yb^{3+})، أما الثنائية والرباعية فإن منطقة امتصاصها تكون في المنطقة فوق البنفسجية.

ثانياً: الخواص الطيفية The Spectroscopic Properties

تمتص أيونات اللانثانيدات في منطقة الطيف المرئي (visible region) وفوق البنفسجي القريب (near ultraviolet)، ويستثنى من ذلك أيونا (La^{3+}) و (Lu^{3+}) بسبب عدم وجود إلكترونات في مدارات (4f) لأيون (La^{3+})، وامتلاء مدارات (4f) بالإلكترونات في أيون (Lu^{3+}). ويمكن القول إن ألوان مركبات هذه الأيونات ترجع إلى الانتقال الإلكتروني من النوع ($f \rightarrow f$). تظهر حزم هذا الطيف على هيئة حزم امتصاصية حادة (sharp bands) كما في الشكل (٢-٧). والسبب في ذلك هو بُعد مدارات (4f) عن أثر مجال الليجاند (ligand field)، وهذه الظاهرة عكس ما نراه في الطيف الإلكتروني للعناصر الانتقالية حيث يظهر الطيف على هيئة شرائط عريضة (broad bands) للانتقالات ($d \rightarrow d$) الإلكترونية بسبب تعرض مدارات (d) لأثر مجال الليجاند، أما طاقة هذه الامتصاصات أو تردده (frequency) فإنها تتغير بتغير البنية الإلكترونية بمدارات (4f) كما يتضح من الجدول (٢-١١) أدناه، ويلاحظ التشابه في الألوان ما بين البنية(f^{n}) و ($4f^{14-n}$)، ويتضح السبب بمعرفة تفاصيل المستويات الطاقية والانتقالات الإلكترونية لكل بنية على حدة.

جدول ٢ – ١١ الألوان المميزة لمركبات اللانثانيدات

الترتيب الإلكتروني	الأيون	اللون
f^1 or f^{13}	Ce(III), Yb(III)	امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
F^2 or f^{12}	Pr(III), Tm(III)	أخضر
f^3	Nd(III)	أزرق – بنفسجي
f^4 or f^{10}	Pm(III), Ho(III)	وردي أو أصفر
f^5 or f^9	Sm(III), Dy(III)	كريمي
f^6, f^7 or f^8	Eu^+, Eu(II), Gd(III), Tb(III)	امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
f^{11}	Er(III)	وردي

(أ) الرموز الطيفية

يمكن استخدام طريقة راسيل وسـاندر (Russell-Saunders Scheme) بنـاءا على قيم العدد الكمي (L) بتحديد الرموز المختلفة للمسـتويات الطاقيـة المسـتقرة (Ground States) كما يلي:

L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

الرمز S, P, D, F, G, H, I

وهي نفس الطريقة التي تستخدم للعناصر الانتقالية، إلا أن هناك فرقاً مهماً يجب أخذه بالاعتبار، هو أثر المجال البلوري (crystal field effect) على الأيـون الحر في كل من اللانثانيدات (f-block) والعناصـر الانتقاليـة (d-block). وتهـتم طريقة راسيل وساندر في جانب بتزاوج العزوم المدارية للإلكترونات الذي ينـتج عنه محصلة للعزوم المدارية، وفي الجانب الآخر تهتم بالتزاوج المغزلي. إلا أنـه من المهم اعتبار التزاوج المغزلي، ويعني بذلك التداخل الذي يحـدث بـين الأثـر

المغناطيسي الناتج من هذه العزوم المدارية والمغزلية التي لها أهمية قصوى بالنسبة للعناصر الثقيلة.

إن تزاوج محصلة العزوم المدارية والمغزلية بطريقة ساندر يعطي العزم الزاوي الكلي لمنظومة الإلكترونات، والقيمة العددية له تعطى بالمعادلة :

$$J = \sqrt{[\, j\,(\, j+1)\,]}\,\frac{h}{2\,\pi} \qquad (2-5)$$

حيث:

J محصلة العزوم المدارية والمغزلية.

j العدد الكمي للعزم الزاوي.

فكما ذكر سابقاً فإن إلكترونات مدارات (d) في العناصر الانتقالية تتعرض تعرضاً مباشراً لأثر الليجاند والمجموعات المجاورة لها، وبالتالي لابد من الأخذ بالاعتبار أثر المجال البلوري أولاً قبل الأثر المداري المغزلي (S+L, Spin–orbit coupling) أما إلكترونات الغليف (4f) لأيونات اللانثانيدات فهي محمية حماية كافية من تأثير الليجاند بما ينتج عنه اختلاط أكبر للمغزل، والمدار (S+L) في حدود ($2000\ cm^{-1}$) أكبر من المجال البلوري ($100\ cm^{-1}$) بكثير.

هنا نجد أن العدد الكمي الكلي (J)، الذي يقابل المستوى الطاقي، يأخذ القيم التالية:

$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots.\ L - S$

($S > L$ في حالة ما إذا كان $J = S - L$ أو)

والمستوى الاستقراري يأخذ القيمة $J = L - S$ أو $J = S - L$ [يكون هذا في حالة أن إلكترونات مدارات (4f) أقل من سبعة]، أما إذا كانت الإلكترونات في (4f) أكثر من ذلك، فيأخذ عندئذ هذا المستوى القيمة ($J = L + S$) والرمز العام هو :

$$^{(2S+1)}L_J$$

ويمثل لذلك بما يلي:

البنية الإلكترونية = $4f^1$

ومنه فإن $L = 3$

أما الرمز فهو F

$$2S + 1 = 2 \times 1/2 + 1 = 2$$

إذن الرمز هو ^2F_J

ولكن

$$J = L - S$$

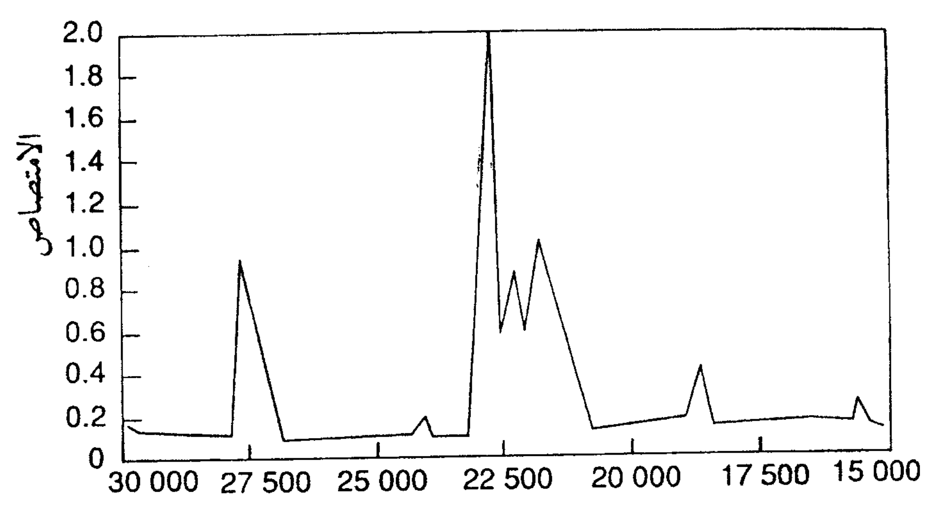
$$J = 3 - (+\frac{1}{2}) = 2\frac{1}{2}$$

$$J = 3 - (-\frac{1}{2}) = 3\frac{1}{2}$$

أما المستويات فهي ($2F_{7/2}$) و ($2F_{5/2}$)، وبالتالي فـــإن الطيـــف الإلكترونـــي لأيونات هذه العناصر ما هو إلا انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة لآخر (أقـــل استقراراً) بإستخدام الطاقة الإشعاعية أي انتقال ($4f \rightarrow 4f$) وبمعنى آخر ما هو إلا إعادة لتوزيع الإلكترونات داخل مدارات (4f)؛ ولأن المستويات الطاقية أقل تـــأثراً بالليجاند، كما ذكر آنفا، ولأنها أقل تأثراً كذلك بالتغير الحراري، فإن الامتصاصات الطيفية تُظهِر حدة أكثر مقارنة بالانتقالات ($d \rightarrow d$) في العناصر الانتقاليـــة ممـــا يمكِّن من استخدام هذه الظاهرة الطيفية في القياسات الكمية والنوعية لهذه العناصر.

ذكر فيما سبق أن الازدواج المدارى المغزلـــي (spin-orbit coupling) فـــي أيونات هذه العناصر له أثر يفوق الأثر البلوري (يظهر ذلك في الفـــرق مـــا بـــين مستويين طاقيين) إلا أننا لا نستطيع أن نغفل أثر المجال البلوري كلية، وذلـــك لأن عدداً من الحزم الطيفية تظهر اعتماداً على نوعية الليجاند المرتبط بالأيون . وفـــي نفس الوقت فإن الأثر البلوري يؤثر على المستويات الطاقية برفع التعادل المداري (2L + 1, Orbit degeneracy) للبنية الإلكترونية (d^n) و (2J +1) للبنية ($4f^n$) ممـــا

ينتج عنه حزم طيفية دقيقة في الطيف الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات (Ln^{3+}) كما يتضح من الشكل ٢-٧:



شكل ٢-٧: الطيف المرئي وفوق البنفسجي لأيون الهولميوم.

كما أن هناك بعض المركبات التي تعطي امتصاصاً ذا كثافة عالية غير متوقعة مثل مركبات السيريوم والتربيوم الثلاثية في منطقة فوق البنفسجي، والسبب في ذلك الانتقال الإلكتروني من النوع المسموح به مدارياً وهو:

$4f^{n} \rightarrow 4f^{n-1}\, d^{1}$

ويلاحظ هنا أن البنية الإلكترونية هي ($4f^{1}$) لأيون (Ce^{3+}) و ($4f^{8}$) لأيون (Tb^{3+}) بالنسبة للأيونين أي إلكترون واحد يزيد عن البنية الفارغة ($4f^{0}$) أو نصف ممتلئة ($4f^{7}$) مما يسهل انتقال الإلكترون من مدار لآخر.

وتجدر الإشارة هنا إلى أنه قد جرت دراسة للطيف الإلكتروني لمركبات أيونات (Ln^{2+})، وكان المتوقع أن يشبه طيفها طيف الأيونات (M^{3+}) في التسلسل الذي يليها من العناصر. ولكن بسبب انخفاض الشحنة الأيونية (Ln^{2+}) فإن مداراتها (4f) لا تكون ثابتة بالنسبة لمدارات (5f) بنفس القدر الذي نجده في الأيونات

(Ln^{3+})، وبالتالي فإن طيف (Ln^{2+}) يتكون من حزم طيفية عريضة ترجع للانتقالات المسموح بها مدارياً ($4f \rightarrow 5d$) متداخلة مع حزم طيفية للانتقالات ($f \rightarrow f$).

(ب) تفاصيل طيف أيونات (Ln^{3+})

يقع الانتقال الإلكتروني ($4f \rightarrow 4f$) لطيف امتصاص أيونات (Ln^{3+}) في مناطق الأشعة تحت الحمراء القريب (near i.r. region) والمرئي (visible region)، وفوق البنفسجي القريب (near ultra violet region) ، ويقابل الانتقال الإلكتروني من المستوى الثابت للمستويات المثارة للبنية الإلكترونية، ويوضح جدول (٢- ١١) أدناه المستويات الطاقية للأيونات (Ln^{3+}) الثلاث عشرة. وكما هو واضح فإن هناك توأمة، كما أشرنا سابقاً ما بين البنيات ($4f^{n}$) و ($4f^{14-n}$).
لنستعرض بعض الأمثلة للأيونات اللانثانية:

Ce^{3+}، ($4f^{1}$)

يحتوي الأيون الحر (Ce^{3+}) على إلكترون واحد ($4f^{1}$) يمكنه أن يوجد في مستويين هما :

مستوى الاستقرار $2F_{5/2}$

و

$2F_{7/2}$

والفرق في الطاقة ما بين هذين المستويين هو ($2257\ cm^{-1}$)؛ وبالتالي فإن الانتقال ($f \rightarrow f$) للأيون (Ce^{3+}) يقع في منطقة الأشعة تحت الحمراء وبالتحديد عند ($2200 - 2300\ Cm^{-1}$).

ويتميز أيون (Ce^{3+}) بالامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجي القريبة، وذلك بسبب الانتقال من النوع ($4f \rightarrow 5d$).

$(4f^2)$ ، (Pr^{3+})

ينتج عن هذه البنية $(4f^2)$ للأيون (Pr^{3+}) ثلاث عشرة مستوى طاقي (انظر الجدول ٢– ١٢) حيث المستوى المستقر الثابت هو $^3H_4$، ومنه تبدأ الانتقالات فيظهر طيف الامتصاص في منطقة الطيف المرئي.

جدول ٢ – ١٢ الرموز المختلفة للبنيات الإلكترونية (f^n) للأيونات (Ln^{3+}) الحرة

الترتيب الإلكتروني	Ln^{3+}	الحدود	عدد الحدود	عدد مستويات الطاقة بقيم J المختلفة
f^1, f^{13}	Ce^{3+}, Yb^{3+}	^2F	1	2
f^2, f^{12}	Pr^{3+}, Tm^{3+}	^1SDGI ^3PFH	7	13
f^3, f^{11}	Nd^{3+}, Er^{3+}	$^2PDFGHIKL$ ^4SDFGI 2222	17	41
f^4, f^{10}	Pm^{3+}, Ho^{3+}	$^1SDFGHIKLN$ $^3PDFGHIKLM$ ^5SDFGI 24 423 2 3243422	47	107
f^5, f^9	Sm^{3+}, Dy^{3+}	$^2PDFGHIKLMNO$ $^4SPDFGHIKLM$ ^6PFH 457675532 659796633 $^1SPDFGHIKLMNOQ$ $^3PDFGHIKLMNO$ 4 648473422 659796633	73	198
f^6, f^8	Eu^{3+}, Tb^{3+}	$^5SPDFGHIKL$ ^7F 32322	119	295
f^7	Gd^{3+}	$^2SPDFGHIKLMNOQ$ $^4SPDFGHIKLMN$ 2571010997542 226575533 ^6PDFGHI ^8S	119	327

لمحاليل الأيون (Pr^{3+}) طيف على هيئة أربع حزم طيفية تقابل الانتقالات:

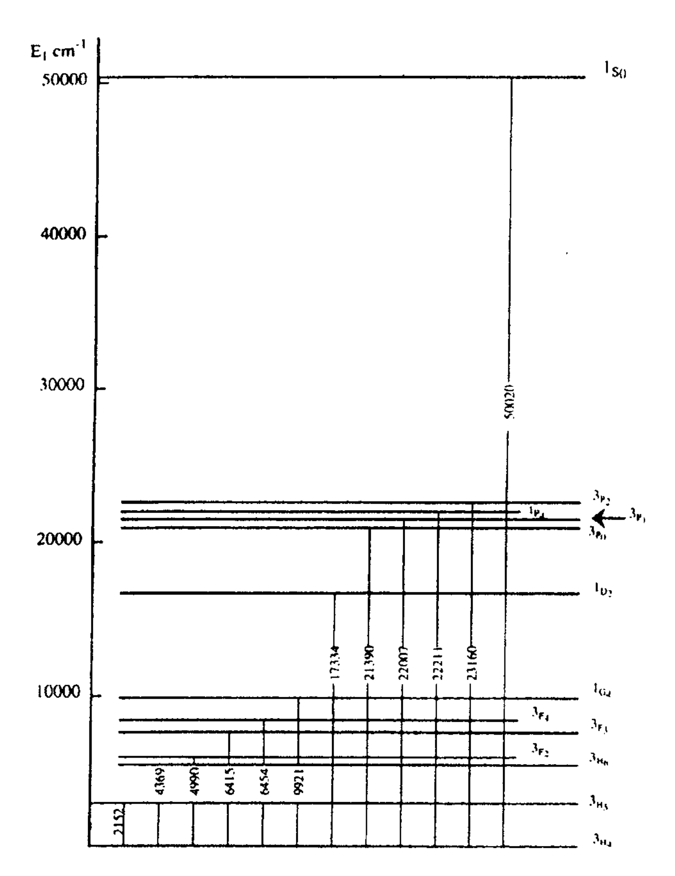
$^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$

$\rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$

$\rightarrow {}^3P_0$

$\rightarrow {}^1D_2$

أما الانتقال $[^3H_2 \rightarrow {}^1S_0]$ فيظهر في منطقة فوق البنفسجي القريبة ولا يمكن رؤية هذا الانتقال بسبب التغطية الكاملة له بتأثير انتقال إلكتروني (4f →5d) الذي يحدث في المنطقة نفسها (شكل ٢-٨).



شكل ٢ـ٨: مخطط المستويات الطاقية للأيون (Pr^{3+}) الحر.

Nd^{3+} ، $(4f^3)$

يمكن أن نحسب واحداً وأربعين مستوى طاقياً لهذا الأيــون (Nd^{3+}) – حيــث المستوى الأدنى المستقر (ground state) هو $(^4I_{9/2})$ – كما يلي:

تنص القاعدة على أن:

$$^{(2S+1)}L_J$$

$L = 3 + 2 + 1 = 6$

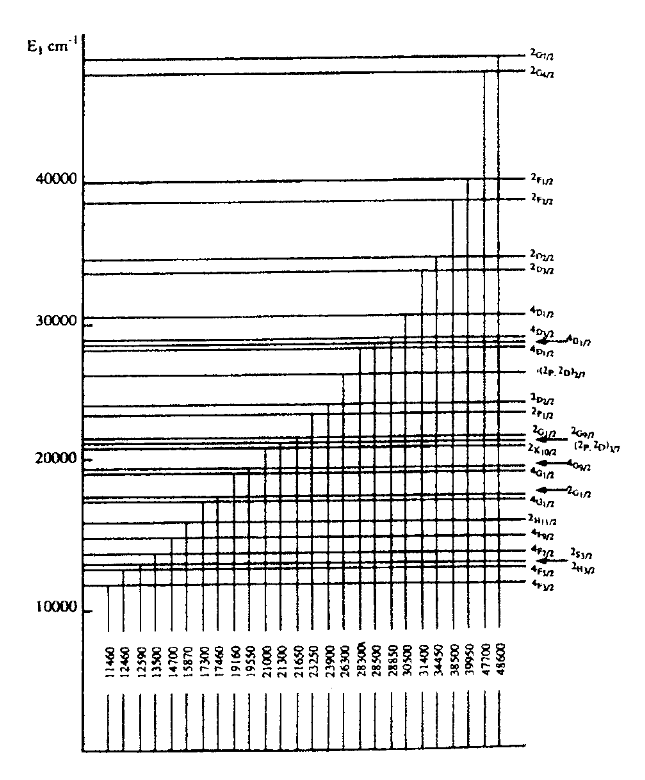
ومنه فإن الرمز هو (I)

$$(2S+1) = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

$$J = L - S = 6 - \frac{3}{2} = 4\frac{1}{2}$$

أي $[^4I_{9/2}]$

تبدأ من هذا المستوى المستقر كل الانتقالات الإلكترونية. انظر الشـكل ٢ – ٩ الذي يمثل الانتقالات في مناطق الأشعة تحت الحمراء، والمرئي، وفوق البنفسـجي للأيون (Nd_{aq}^{3+}) المائي.



شكل ٢–٩: مخطط المستويات الطاقية للأيون (Nd_{aq}^{3+}) المائي.

Pm^{3+} ، ($4f^4$)

لعدم وجود نظائر مستقرة – لعنصر البروميثيوم (Pm) يستخدم النظير ^{147}Pm الذي يتميز بعمر نصف مقداره سنتان ($t_{1/2}$ = 2 years) في الأبحـاث الكيميائيـة لخصائصه ، ويلاحظ في طيف هذا الأيون الانتقالات التالية:

$^5I_4 \leftarrow {}^5I_8$ عند $6670\ cm^{-1}$

$^5I_4 \leftarrow {}^5I_7$ عند $4990\ cm^{-1}$

وكما نرى أيضاً انتقالات إلى المستويين ($^5G_2$) و ($^5G_3$) عند ($17700\ cm^{-1}$) و ($18260\ cm^{-1}$) بالترتيب.

Sm^{3+} , ($4f^5$)

بالرجوع إلى الجدول (٢-١٢) فإن عدد المستويات يعادل (198) مسـتوى، حيث إن [$^6H_{5/2}$] يمثل المستوى الأدنى استقراراً. ويتميز الامتصاص في طيف هذا الأيون بالكثافة، إلا أن القليل منها يُرى في طيف المحاليل، مثال ذلك الانتقالات:

$$^6H_{5/2} \leftarrow {}^6F_J$$

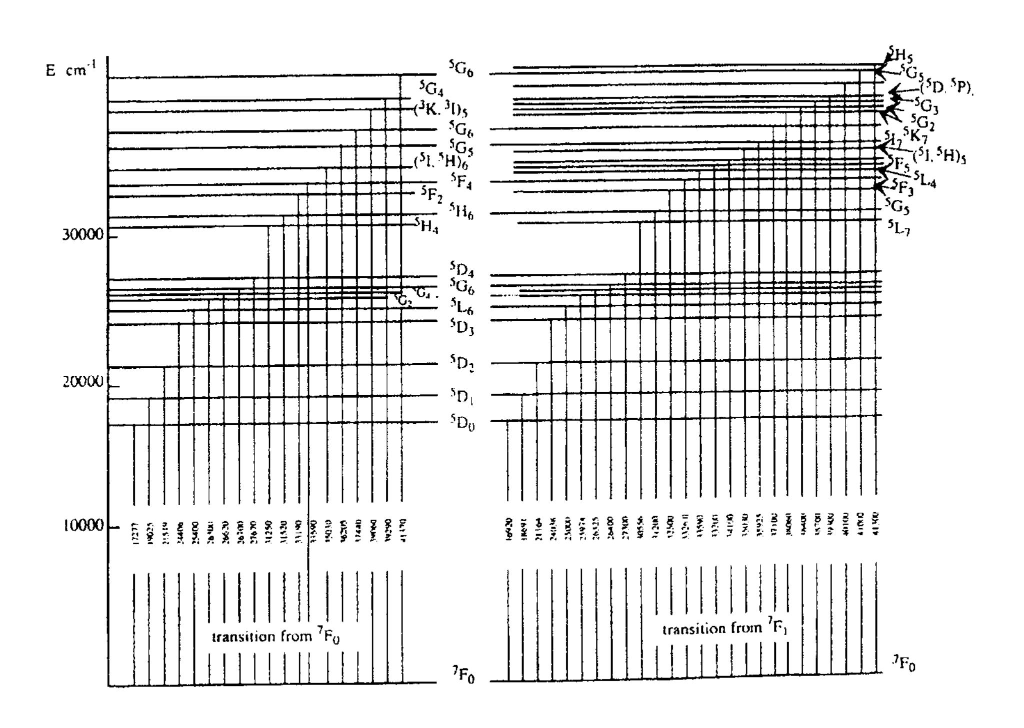
التي تُرى في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

أما في منطقة الطيف المرئي فتنعدم الانتقالات التي تتأثر بها بالمؤثرات حول الأيون.

Eu^{3+} ، ($4f^6$)

يوضح الشكل (٢-١٠) تفاصيل الانتقالات الإلكترونية لهذا الأيون. ويلاحظ أن تعددية المستوى المستقر (^7F) لا تختلط مع المسـتويات المتعـددة الأعلـى (^5D)، ويحدث انتقال بينهما ($^7F \leftarrow {}^5D$) في منطقة الطيف المرئي، في حين أن الانتقـال

بين المستويات المستقرة المتعددة لكل رمز يحدث عند منطقة الأشعة تحت الحمراء .أما المستويات المثارة ($^7F_1$) و($^7F_2$) فتبدو أعلى طاقياً بمـــا قيمتـــه ($360\ cm^{-1}$) و ($1000\ cm^{-1}$) لكلٍ، وبالتالي فإن احتمال حدوث الانتقالات الإلكترونية فـــي منطقـــة الطيف المرئي، وفوق البنفسجي للأيون (Eu^{3+}) تبدو عالية جداً، إلا أن أغلبها يمنع ظهوره وفق قانون الانتقال (فردى $\neq A_J$).



شكل ٢ ـ ١٠: الطيف المرئي وفوق البنفسجي للأيون (Eu^{3+}_{aq}).

يلاحظ أن المستوى المستقر ($^7F_0$) لا يتجزأ بسبب المجال الليجاندي، وبالتالي فإن الانتقال من هذا المستوى يظهر على هيئة حزم ضيقة (narrow bands)، أما الانتقال من المستويات ($^7F_1$) و($^7F_2$) فيظهر على هيئة حزم متداخلة . فيلاحظ مثلاً في طيف المحاليل المائية للأيون (Eu^{3+}) التداخل التالي:

(أ) يتداخل الانتقال $^3H_4 \leftarrow {}^7F_0$ عند $31250\ cm^{-1}$
مع الانتقال $^5H_5 \leftarrow {}^7F_0$ عند $31162\ cm^{-1}$
(ب) يتداخل الانتقال $^5H_2 \leftarrow {}^7F_0$ عند $33190 cm^{-1}$
مع $^5F_4, {}^5I_4 \leftarrow {}^7F_1$ عند $33400\ cm^{-1}$

Gd^{3+} ، ($4f^7$)

لاحظ أن مدارات (4f) للأيـــون (Gd^{3+}) نصـــف ممتلئـــة، وأن المســـتويات المستقرة والمثارة لا تتجزأ بالمجال الليجاندي. ولأن المستوى المستقر ($^8S_{7/2}$) يقـــع في الداخل بعيداً عن المستويات المثارة، فإن طيف (Gd^{3+}) يقع في منطقة الضـــوء فوق البنفسجي متكوناً من عدة أنواع من الحزم الضيقة التـــي تقابـــل الانتقـــالات الإلكترونية إلى المكونات المتعددة (^{6}PIDG).

إن من أكثر المجموعات كثافة بين هذه الحزم هي الانتقالات إلى المســـتوى (^{6}I) المتعدد عند (36000-$37100\ \ cm^{-1}$) يتلوها في الكثافة تلـــك المجموعـــة عنـــد (5000-$51000\ cm^{-1}$)، وهي الانتقالات إلى المستوى (^{6}G) المتعدد، ثم الانتقالات إلى $^6P_{7/2}$ و $^6P_{5/2}$، ثم الأقل كثافة حيث يتم الانتقال فيها إلى المستوى (^{6}D) المتعدد عند (39000- $40000\ cm^{-1}$).

Tb^{3+} ، ($4f^8$)

يأخذ المستوى الأدنى لهذا الأيون (Tb^{3+}) الرمز نفسه للأيـــون (Eu^{3+})، ولكـــن بفارق واحد وهو أننا نعكس الترتيب للمستويات **(لماذا؟)**، وبالتالي فـــإن المســـتوى المستقر يأخذ الرمز ($^7F_6$) وله قيم متعددة. والفرق في الطاقة مـــا بـــين المســـتوى الأدنى والمستوى الأعلى هو ($16000\ \ cm^{-1}$)، ومقارنة بـــ (Eu^{3+}) فإن المسافة مـــا بين المستوى الأدنى ($^7F_6$) والمستوى الأول المثار ($^7F_5$) هي ($2080\ cm^{-1}$)، ونجـــد

أن حزم الامتصاص للأيون (Tb^{3+}) ما هـي إلا انتقـالات مـن المسـتوى ($^7F_6$) للمستويات المتعددة والمثارة مثل ($^5D_4$) و ($^5D_3$).

Dy^{3+}، ($4f^9$)

الرموز المختلفة للمستويات الطاقية (ثلاث وسبعون في مجملها) تشابه رمـوز الأيون (Sm^{3+})، أما المستوى الأدنى المستقر فهو ($^6H_{15/2}$).

يبدو الطيف الإلكتروني لمحاليل الأيون واضـحاً حتـى ($40000\ cm^{-1}$) إلا أن الانتقالات ($f \rightarrow f$) عند طاقة أعلى من ($36000\ cm^{-1}$) تكون مخفيـة تحـت حـزم الطيف للانتقالات ($f \rightarrow d$).

أما في منطقة الأشعة تحت الحمراء فبالإمكان رؤية الامتصاص:

$$^6F_{11/2} \leftarrow {}^6F_{15/2}$$

وذلك عند ($7700\ cm^{-1}$).

Ho^{3+} ، ($4f^{10}$)

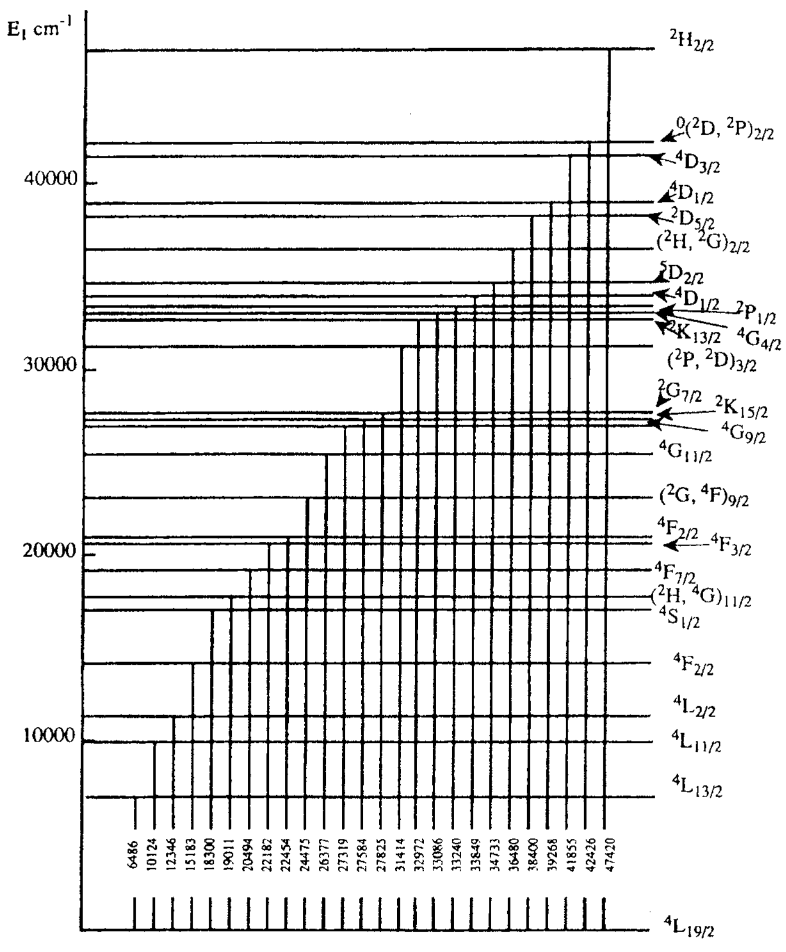
الرموز المتعددة للبنية ($4f^{10}$) تساوي سبعة وأربعين رمزاً مكونة مئـة وسـبعة مستويات بسبب الاختلاط المداري المغزلي حيث المستوى المستقر هو ($^5I_8$).

وتجدر الإشارة إلى أنه قد أجريت الأبحاث الطيفية لبلـورات الأيـون (Ho^{3+}) حيث لم تشاهد حزم طيفية قوية في منطقة فوق البنفسجي القريبة مما مكّـن مـن التعرف على الحزم الأخرى حتى ($50000\ cm^{-1}$) كما يتضح من الشكل ٢ – ٧.

Er^{3+} ، ($4f^{11}$)

تتميز البنية الإلكترونية ($4f^{11}$) بسبعة عشر رمزاً ينتج عنها واحد وأربعـون مستوى بسبب الاختلاط المداري المغزلي، ومقارنة بالمستويات الطاقية للبنية ($4f^3$)،

نجد أن المستويات الطاقية لـــ($4f^{11}$) أكثر انفصالاً عن بعضها. ويبدو الرسم الطيفي للأيون (Er^{3+}) مبسطاً نسبياً كما يظهر في الشكل (٢-١١):



شكل ٢ـ١١ مستويات الطاقة لأيون Er^{3+} الحر.

Tm^{3+} ، ($4f^{12}$)

تتميز البنية الإلكترونية ($4f^{12}$) بنفس الرموز والمستويات الطاقية كما للبنيـــة ($4f^{2}$) للأيون (Pr^{3+}). ولكن، بناء على قاعدة هوند فإن مستويات التعددية المســـتقرة تكون معكوسة الترتيب، وبالتالي فإن أدنى مستوى هو ($^{3}H_{6}$).

من هذا المستوى المستقر ($^3H_6$) تحدث كل الانتقالات الإلكترونية إلى المستويات الأعلى، كما تظهر في طيف المحاليل والبلورات للأيون (Tm^{3+}) ماعدا المستوى ($^1S_0$) عند قيمة أكبر من $70000\ cm^{-1}$.

Yb^{3+} ، ($4f^{13}$)

تشابه الرموز للمستويات الطاقية للبنية الإلكترونية ($4f^{13}$) تلك للأيون ($4f^1$) (Ce^{3+}) وللأيون (Yb^{3+}) الرمز المزدوج (^2F) حيث ($^2F_{7/2}$) هو المستوى المستقر الأدنى، ويختلف عن الرمز الآخر بما يعادل ($10300\ cm^{-1}$).

(٣) الخواص المغناطيسية Magnetic Properties

(أ) البارامغناطيسية paramagnetism

يحتوي كل توزيع إلكتروني للعناصر اللانثانية عدا التوزيع (f^0) و (f^{14}) على إلكترونات منفردة، وبالتالي توصف بأنها ذات صفة بارامغناطيسية، وينحصر الفرق ما بين هذه العناصر اللانثانية وبين العناصر الانتقالية في أن العزم المغناطيسي للانثانية لا يوافق المعادلة المغزلية، أي أن قيمة هذا العزم لا تحسب بالمعادلة التالية:

$$U = 2\sqrt{S\,[S+1]} \qquad (2\text{-}6)$$

حيث : U العزم المغناطيسي

S اللف المغزلي

ففي حالة اللانثانيدات، فإن الأثر المغناطيسي الناتج من حركة الإلكترون في مداره يساهم في البارامغناطيسية بجانب حركة الإلكترون المغزلية، أي أن قيم العزم المغناطيسي تحسب بالمعادلة التالية:

$$U = \sqrt{4S[S+1] + L(L-1)}$$

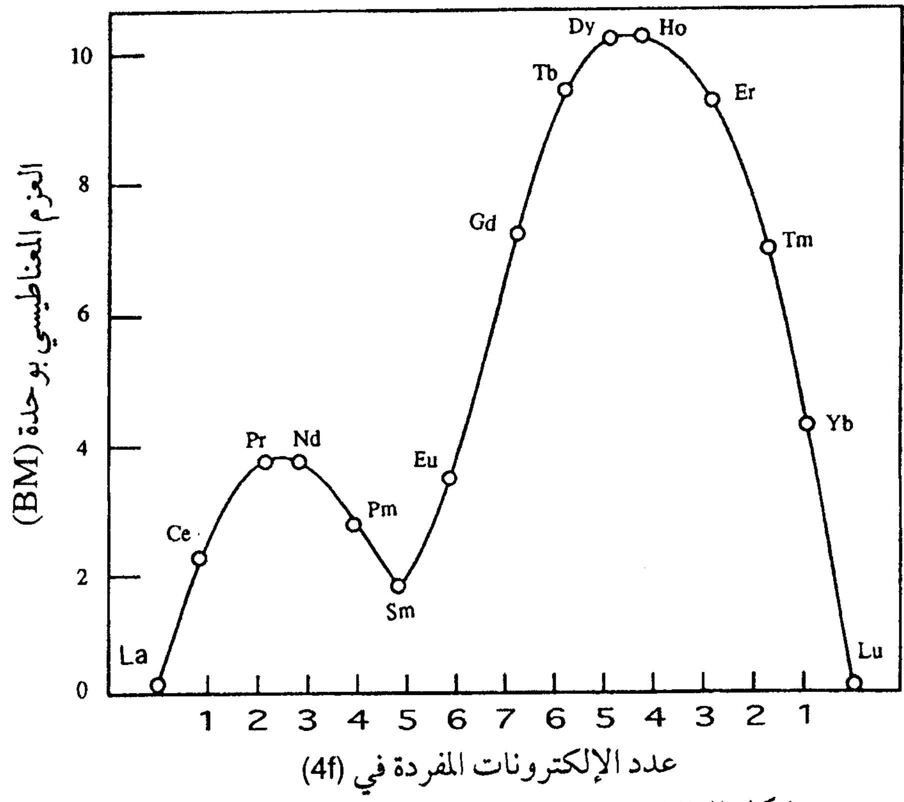
$$U_{eff} = g(J[J+1])^{1/2}\ BM$$

حيث :-

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (2\text{-}7)$$

أما في العناصر الانتقالية فإن مشاركة الحركة المدارية تهمل بسبب التداخل مع المجال الكهربي للمحيط.

يوضح الشكل (٢ – ١٢) أدناه التغير في العزم المغناطيسي لأيونات العناصر اللانثانية الثلاثية:



شكل ٢ـ١٢ اختلاف العزم المغناطيسي للأيونات الثلاثية (Ln^{3+}).

ويوضح الجدول (٢– ١٣) قيمة العزم المغناطيسي المحسوبة بطريقتين مقارنة بالقيمة المعملية عند درجة حرارة (25°C).

جدول ٢–١٣ العزم المغناطيسي المحسوب والتجريبي بوحدة BM

الأيون	طريقة Hund	طريقة Van Vleck	التجريبية
La (3+), Ce(4+)	0	0	0
Ln (3+), Pr(4+)	0	0	0
Ce (3 +), Pr (4+)	2.54	2.56	2.58
Pr(3+)	3.58	3.62	3.61
Nd(3+)	3.62	3.62	3.66
Pm (3+)	2.68	2.85	-
Sm (3+)	0.84	1.55 - 1.65	1.5
Eu (3+), Sm(2+)	0	3.40 - 3.51	3.4
Gd (3+), Eu(2+)	7.9	7.9	7.9
Tb (3+)	9.7	9.7	9.7
Dy (3+)	10.6	10.6	10.5
Ho (3+)	10.6	10.6	10.5
Er (3+)	9.6	9.6	9.6
Tm (3+)	7.6	7.6	7.3
Yb (3+)	4.5	4.6	4.6

والملاحظ أن أعلى قيمة للبارامغناطيسية هي لأيوني (Dy^{3+} و Ho^{3+}) وتساوي (10.6 BM)، وهي أعلى قيمة معروفة للعزم المغناطيسي وتعادل (تقريباً) ضعف العزم لأيوني (Mn^{2+} و Fe^{3+})، ويعد أيون الحديد الثلاثي أقوى الأيونات المغناطيسية لمجموعته بوجود خمسة الكترونات مفردة في الغليف (3d).

عند المقارنة ما بين مغناطيسية (f^3 , Nd^{3+}) و (f^{11} , Er^{3+}) نلحظ أثر التـــداخل ما بين العزم المداري والمغزلي على هذه المغناطيسية.

فالأيونان يعتبران مكملان لبعضهما البعض، بمعنى أن لهما نفس الأعداد الكمية المدارية والمغزلية [للحالة الأكثر استقراراً]:

$L = 6$ و $S = 3/2$

إلا أن مجموع العزم الزاوي (J) يختلف*:

$$Nd^{3+} : J = \frac{9}{2}$$

$$Er^{3+} : J = \frac{15}{2}$$

وبالتالي فإن المغناطيسية لكل تختلف بناء على المعادلة التالية :

$$\mu_{eff} = g\,[\,J\,(J + I\,)\,]^{1/2}\ \ BM$$

أي أن

$$Nd^{3+}\ \mu_{eff} = 3.62\ BM$$

$$Er^{3+}\ \mu_{eff} = 9.58\ BM$$

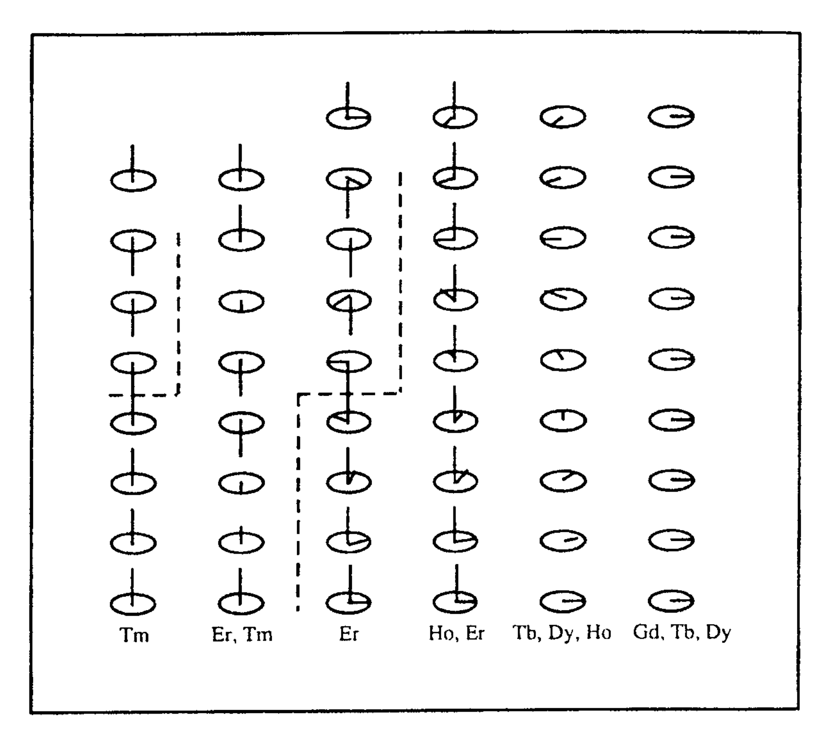
(ب) مغناطيسية اللانثانيدات

كشفت الدراسات التي أجريت عند درجات حرارة مختلفة بتقنية الحيود النيتروني عما يعرف بالبنية المغناطيسية لمعادن اللانثانيدات كما يوضح ذلك الشكل أدناه (٢-١٣).

---

* $J = L - S\ \ (n < 7)$

$J = L + S\ \ (n \geq 7)$ حيث n يساوي عدد الإلكترونات.



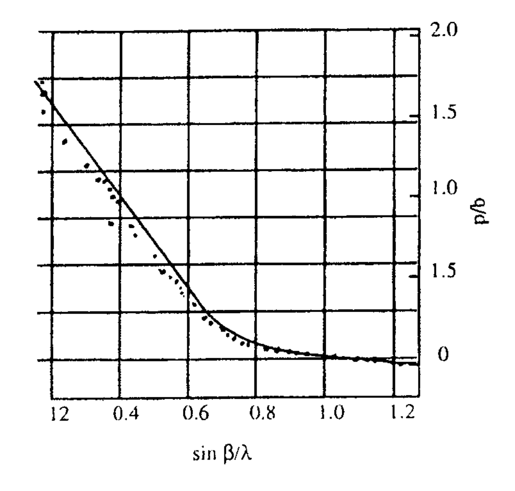
شكل ٢-١٣: البنية المغناطيسية للعناصر اللانثانية الثقيلة.

ومن الأمثلة التي درست تفصيلياً عنصر الجادلينيوم (Gd) الذي يعطي صـــورة لكيفية توزيع إلكترونات (4f) وكثافتها.

ولقد أجريت الدراسة على بلورات المعدن وقيست المغناطيسية المقابلة للمتغير:

$(\sin\theta) / \lambda$

ويوضح الرسم ٢-١٤ القيم المثالية التي يمثلها المنحنى الخطي وكذلك القـــيم المختبرية التي تمثلها النقاط الدائرية.



شكل ٢ـ١٤: كثافة التشتت المغناطيسي للعنصر [^{160}Gd] عند درجة حرارة (96 K)
حيث (p/b) هي النسبة ما بين التشتت المغناطيسي والنووي.

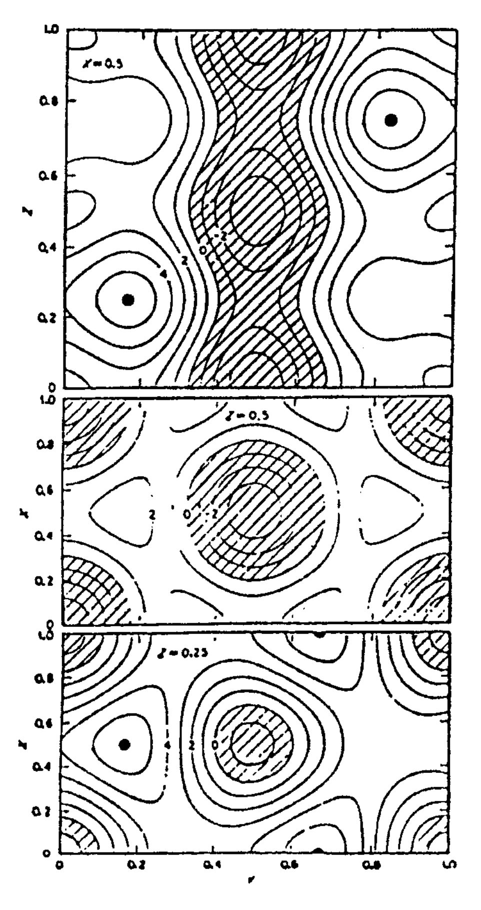
ونستطيع أن نقرأ من الرسم ما يلي:

(١) تقع كل القيم المختبرية تحت المنحنى المثالي ما عدا النقطتين الأوليين، وقد فسر ذلك على أساس الاختلاف بين الدوال الموجية الحقيقية والنظرية التي تصف إلكترونات (4f).

(٢) تنخفض قيم المغناطيسية مع ازدياد الزاوية θ، وهذا يعني توزعاً متناسقاً ومتناظراً للإلكترونات.

(٣) هناك تغير مفاجئ في الميل (slope) عند [$(\sin \theta)/\lambda = 0.18$]، وقد يقترن ذلك بإلكترونات التوصيل، وهي غالباً ما تكون إلكترونات مدارات (5d) وتعمل وسيطاً يساعد على التداخل المغناطيسي ما بين إلكترونات مدارات (4f).

هذه الكثافة المغناطيسية قد تظهر بوضوح في الشكل رقم ٢-١٥، حيث تكون الكثافة في قمتها عند مواقع الذرات لتصل إلى ($0.056 \pm 0.012\ \mu_B A^{0-3}$) وتقل كلما ابتعدنا من مواقع الذرات لتصل إلى أدنى قيمة هي ($-0.037 \pm 0.004\ \mu_B A^{0-3}$)



مناطق ذات كثافة سلبية :

مواقع الذرات :

الأرقام على الخطوط الكنتورية هي مضاعفات للعدد $0.01\ \mu\ BA^{0-3}$

شكل ٢ـ١٥: خريطة «كنتورية» لكثافة العزم المغناطيسي.

ويُعطى التداخل المغناطيسي بالمعادلة:

$$T_{(r)}\ \alpha\ -18\ \pi\ 6^{2} Tsf^{2/E} F[\ (\varepsilon \cos \varepsilon - \sin \varepsilon\ ) / \varepsilon^{4}\ ].. \qquad (2-8)$$

حيث :

$\varepsilon = 2\ K_{fr}$

Tsf التداخل ما بين المغزل وإلكترونات التوصيل

S الشحنة

E_{f} طاقة فيرمي

K_{fr} متجه الموجة

وهناك ما يعرف بدرجة حرارة الانتقال المغناطيسي، وهي درجة حرارة كوري (Tc) أو نيل (T_N) وتعطى بالمعادلة:

$$T_{(c)} \text{ or } T_N = \alpha G\, ^2n^2 (g-1)^2 J (J+1)\ldots \qquad (2\text{-}9)$$

حيث:

g عامل

G مكامل تبادل للتداخل ما بين (s) و (f)

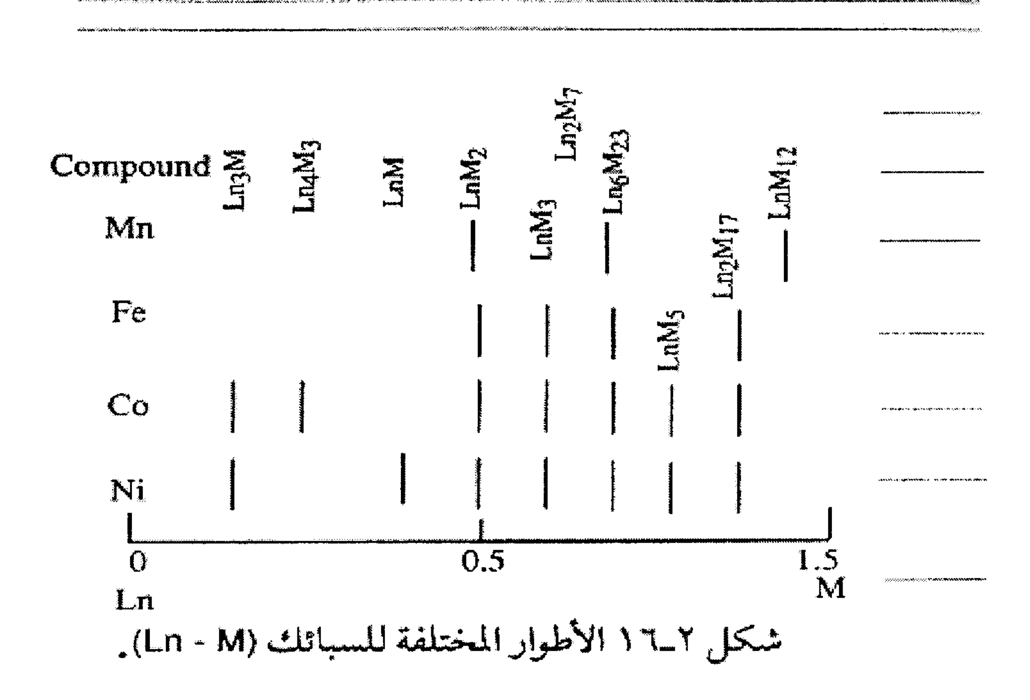
n الكثافة الإلكترونية

J المجموع الكلي للعدد الكمي للعزم الزاوي

هذه الدرجة الحرارية (Tc) أو (T_N) لعناصر اللانثانيدات منخفضة ولا تصلح للتطبيقات العلمية، إلا أنه يمكن تحسينها وزيادتها بإضافة عناصر انتقاليــة مثــل (Fe)، (Co)، لتعطي مركبات ذات فوائد عظيمة تستخدم مواد مغناطيسية في كثيــر من المجالات، ومثال ذلك السبائك من النوع (Ln- M).

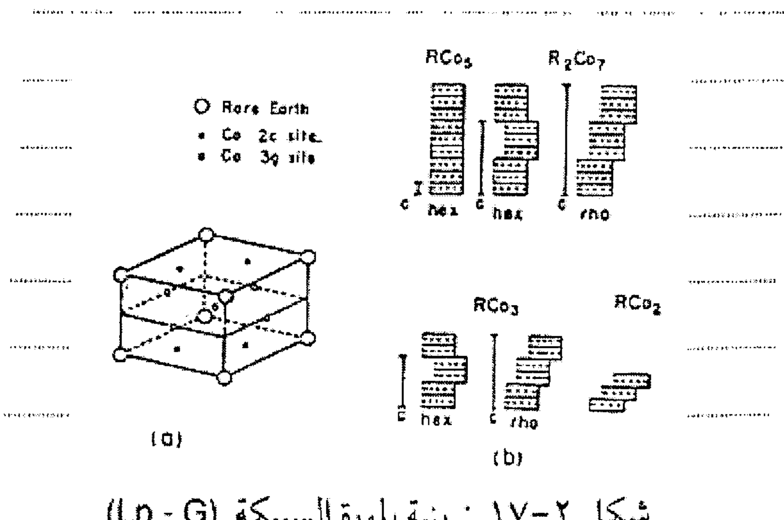
حيث M = Mn, Fe, Co, Ni.

الرسم (٢ – ١٦) أدناه يوضح الأطوار المختلفة لهذه المركبات:



شكل ٢ـ١٦ الأطوار المختلفة للسبائك (Ln - M).

يوضح الرسم ٢-١٧ بنية البلورة لهذه السبائك:

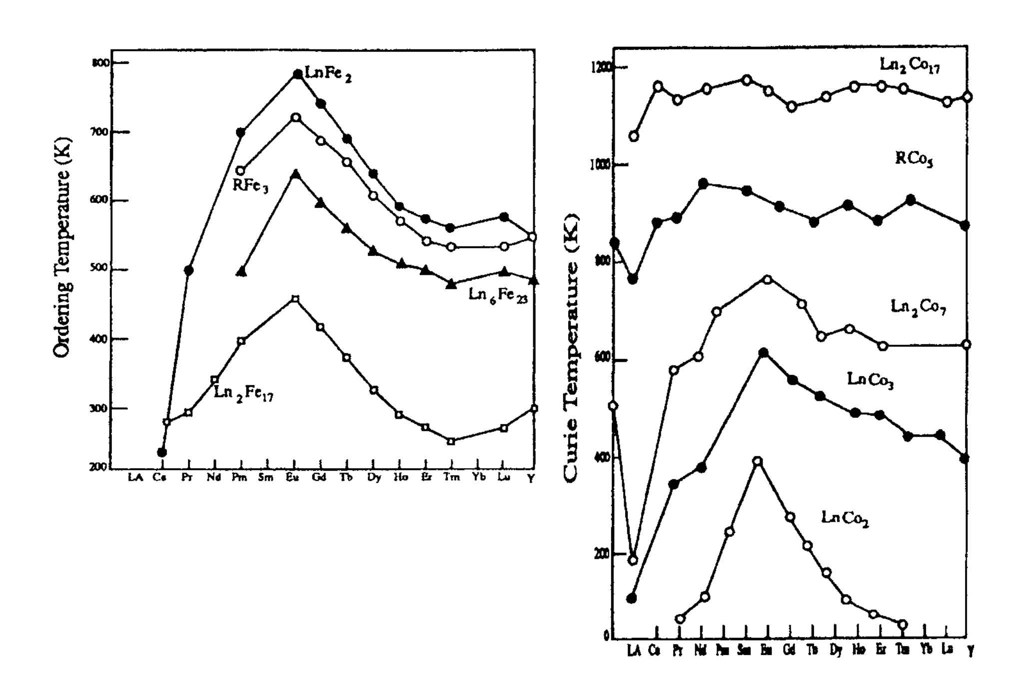


شكل ٢-١٧ : بنية بلورة السبيكة (Ln - G)

أما البنيات الأخرى لمركبات مثل:

$Ln - Co_5, Ln_2 - Co_7, Ln - Co_3, Ln - Ce_2$

فيمكن تكوينها باستبدال مواقع الذرات مع الأوجه المكونة للبلورة (شكل ٢– ١٧ السابق)، أما الشكل ٢– ١٨ أدناه فيوضح الازدياد في (T_C) للمركبات [Ln – Co] حيث تزداد مع ازدياد تركيز الكوبالت، إلا أن العكس يحدث لمركبات (Ln – Fe).



شكل ٢ـ١٨ درجة حرارة كوري (Tc) للسبائك [Ln - Co]و (Ln - Fe)

(جـ) استخدامات الخاصية المغناطيسية

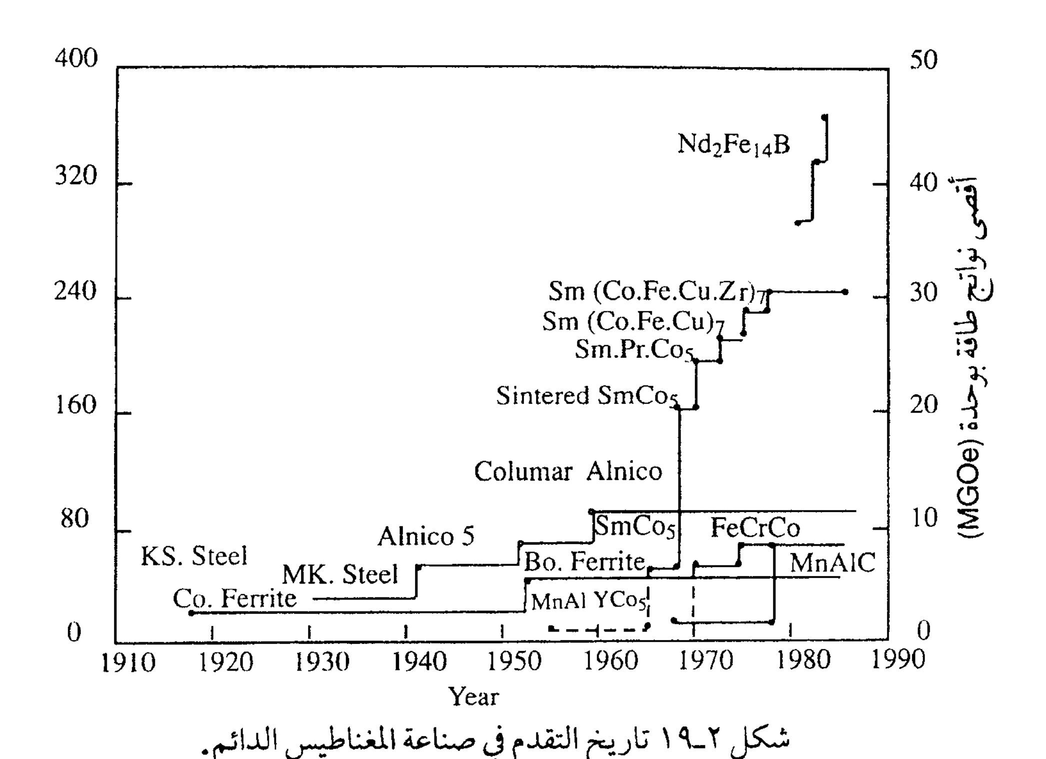
لا يمكن الاستغناء عن اللانثانيدات في مجال التصميمات الإلكترونية والمغناطيسية، وقد شهدت السنون الأخيرة تقدماً ملحوظاً في التطبيق والاستفادة من

الخاصية المغناطيسية لعناصر اللانثانيدات، لاسيما وأن هذه الخاصية يمكن تطويعها والتحكم فيها باختيارنا للمواد المكونة للسبائك والمركبات، ومن الأمثلة: المغناطيس الدائم المكون من (Nd – Fe – B) أو الموصل [Y –Ba- Cu- O].

المغناطيس الدائم

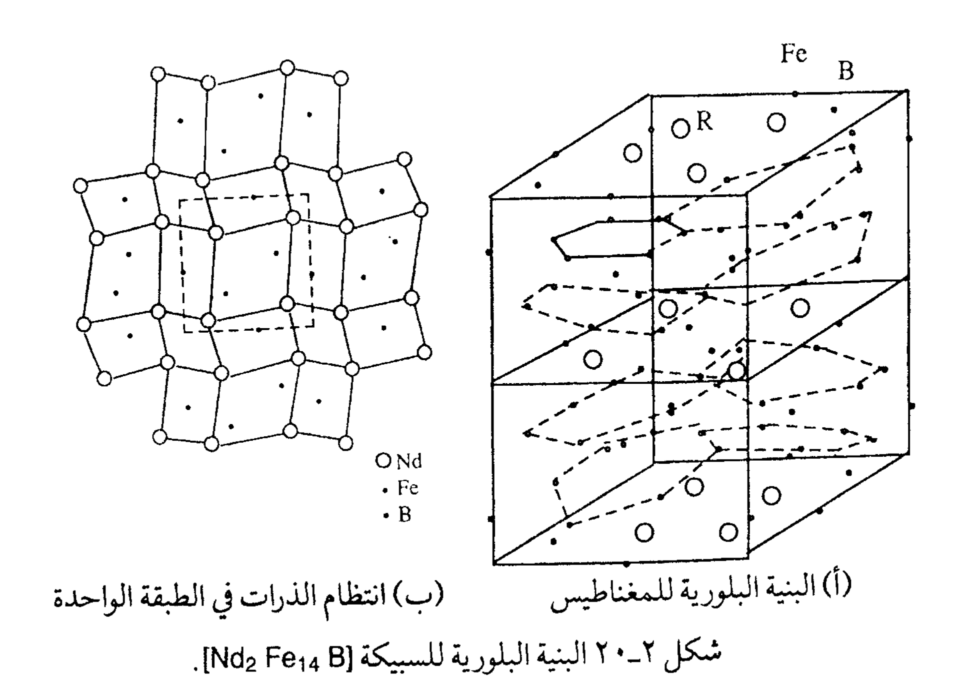
يستخدم المغناطيس الدائم في التصميمات الإلكترونية والمغناطيسية، ويظهر بمجال مغناطيسي دائم دون استخدامنا أي نوع من الطاقة، وتقاس قوة مثل هذا المغناطيس بما يسمى بناتج الطاقة.

ويوضح شكل (٢– ١٩) التقدم في صناعة هذا النوع من المغناطيس. ومن الأنواع الرخيصة للمغناطيس الدائم الـ (ferrite).



شكل ٢ـ١٩ تاريخ التقدم في صناعة المغناطيس الدائم.

الشكل ٢– ٢٠ أ يوضح البنية البلورية للمغناطيس [$Nd_2\ Fe_{14}\ B$] حيث تتكون الخلية الواحدة من الذرات [8Nd + 56Fe +4B]، وتنظم الذرات في الطبقة الواحدة كما هو موضح في الشكل ٢– ٢٠ ب.



(أ) البنية البلورية للمغناطيس (ب) انتظام الذرات في الطبقة الواحدة

شكل ٢-٢٠ البنية البلورية للسبيكة [$Nd_2\ Fe_{14}\ B$].

الفقاقيع المغناطيسية

هي مركبات مثل ($Ln - Fe_3\ O_3$) أو ($Ln_3 - Fe_5\ O_{12}$) تستخدم كذاكرة فقاعية (bubble memory) وهي مواد شفافة، وكلما قل نصف قطر الفقاعة (d) في هذه المواد زادت الذاكرة لها، ويعطى نصف القطر (d) بالمعادلة:

$$d = c\,(h, H_8)\,[A\,H_k / (4\pi M_S)]_{1/2} \qquad (2\text{-}10)$$

حيث:

H_K المجال المغناطيسي

A ثابت التبادل

$4\pi M_S$ التشبع للمغنطة

c عامل يعتمد على السمك (h) والمجال (H_8)

والشرط لحماية الفقاقيع أن يتحقق الآتي:

$$H_K > 4\pi M_S$$

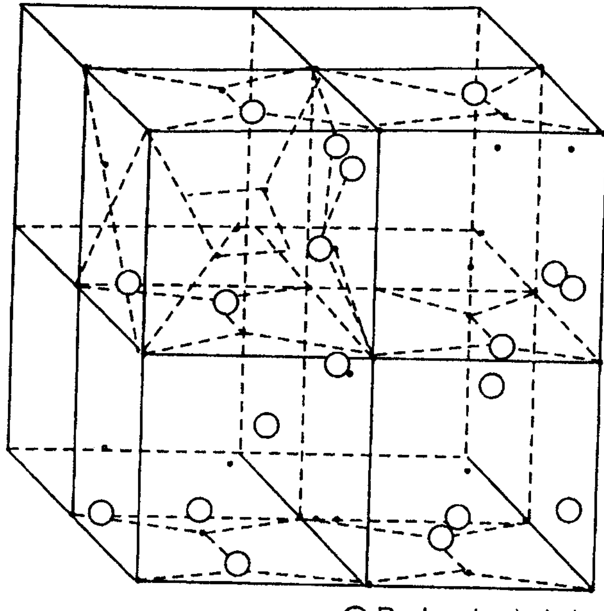
ويمكننا التحكم في قيمة $(4 M_S)$ بالتحكم في تركيبة السبيكة ومكوناتها.

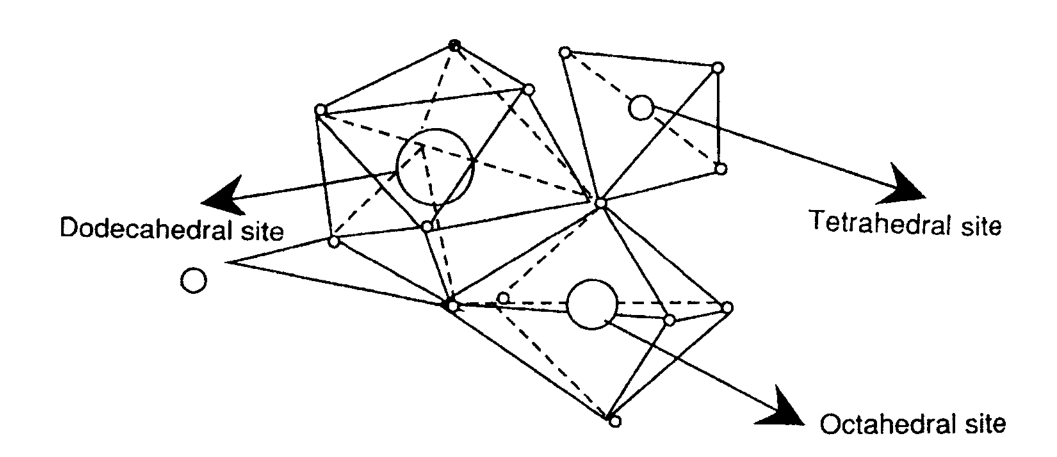
يوضح الجدول أدناه قيمة (d) لبعض المركبات:

(d) (µ m)	المركب
15 – 150	$Ln - Fe_3 - O_3$ (orthodenite)
0.3 – 15	$Ln_3 - Fe_5 - O_{12}$ (garnet)
37	Amorphous alloy

ومن قيمة (d) يتضح أن مركب (garnet) له أحسن الخــواص، والرســم أدنـاه يوضح بنيته، (انظر الشكل ٢-٢١).

تعتمد هذه الخواص المغناطيسية على المركب وتركيــز الأيونــات المتبادلــة، وتتحدد قيمة التشبع $(4M_S)$ أساساً من وجود أيونات (Fe^{3+}) على المواقع في البنيــة الرباعية والثمانية الأوجه، ويمكن مبادلة أيونات (Fe^{3+}) بــــ (Ga^{3+}) أو (Al^{3+}) أو (Ge^{4+}) وذلك لتقليل المغناطيسية.





شكل ٢ـ٢١ البنية البلورية للقارنيت.

الذاكرة المغناطيسية – العدسية

هناك عدة أنواع من المواد المستخدمة في التسجيل المغناطيسي، والذاكرة المغناطيسية – العدسية هي واحدة من التقنيات التي تسجل المعلومات بالارتفاع الحراري للفيلم المغناطيسي، وينتج هذا الارتفاع في الحرارة عن امتصاص أشعة الليزر.

ومن الأمثلة المستخدمة في هذا المجال:

(Gd – Co), (Tb – Fe) , (Gd – Tb – Fe), (Tb – Dy – Fe),...ect

المواد المغناطيسية المعاقة

تنتج المواد المغناطيسية المعاقة من أثر المجال المغناطيسي الخارجي، وتنشأ في الأصل من التداخل المداري- المغزلي، وتظهر هذه الخاصية بوضوح في العناصر الثقيلة مثل (Tb) و (Dy).

وتزداد قيمة هذه الخاصية عند درجات حرارة منخفضة (أقل من 25°C)، وقد درست مواد كثيرة (جدول ٢-١٤) لإيجاد درجة المغنطة عند درجة حرارة الغرفة، ويتضح أن (Ln_1 Fe_2) ممثلة في (Tb Fe_2) و (Sm Fe_2) لهما أعلى قيمة، ويوضح الشكل (٢-٢٢) أثر المجال المغناطيسي الخارجي على بعض المركبات، ويتضح أن أعلى قيمة للأثر تظهر على (Tb Fe_2).

جدول ٢–١٤ العزوم المغناطيسية لأيونات اللانثانيدات الثلاثية عند درجة حرارة الغرفة

العنصر	F^n	المستوى المستقر	نظري (B.M.)	عملي (B.M.)
La	0	$^1S_0$	0	0
Ce	1	$^2F_{5/2}$	2.54	2.46
Pr	2	$^3H_4$	3.62	3.48 – 3.60
Nd	3	$^4I_{9/2}$	3.68	3.44 - 3.65
Pm	4	$^5I_4$	2.83	-
Sm	5	$^6H_{5/2}$	1.55 - 1.65	1.54 – 1.65
Eu	6	$^7F_0$	3.40 - 3.51	3.32 – 3.54
Gd	7	$^8S_{7/2}$	7.94	7.9 – 8.0
Tb	8	$^7F_6$	9.72	9.69 – 9.81
Dy	9	$^6H_{15/2}$	10.63	10.4 – 10.6
Ho	10	$^5I_8$	10.60	10.4 – 10.7
Er	11	$^4I_{15/2}$	9.59	9.4 – 9.5
Tm	12	$^3H_6$	7.57	7.5
Yb	13	$^2F_{7/2}$	4.54	4.3 – 4.5
Lu	14	$^1S_0$	0	0

التبريد المغناطيسي:

تهتم الصناعات، والتقنية الحديثة بالتبريد عند درجات حرارة منخفضة جداً، وقد اقترحت طريقة التبريد المغناطيسي منذ زمن بعيد، ويوصف التغير الحراري في هذه التقنية بالمعادلة:

$$dT = - (T/C_H) (\partial M/ \partial T) H \, dH \; ..... \qquad (2-11)$$

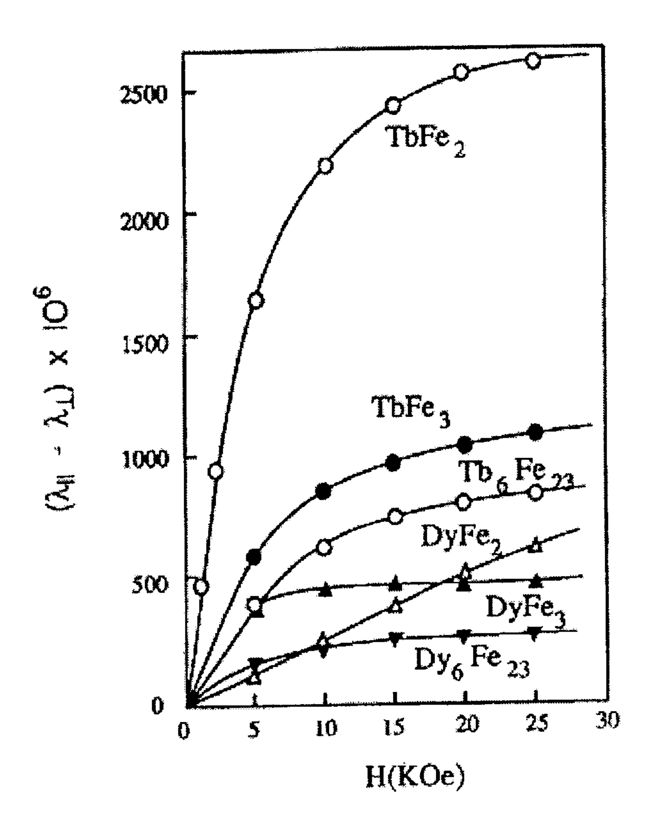
حيث:

T درجة الحرارة

C_M السعة الحرارية عند مجال ثابت

M المغنطة

H المجال المغناطيسي المستخدم



شكل ٢-٢٢ المغنطة للسبائك (Ln-Fe) عند درجة حرارة الغرفة.

ومن المواد المستخدمة مبردات مغناطيسية ما يرمز لها بـــ [GGG] أي:

[Gadolinium – Gallium – Garnet] , $Gd_3 Ga_5 O_{12}$

وللحصول على التغير الحراري المطلوب لابد من استخدام مادة مغناطيسية لها إنتروبيا مغناطيسية عالية تتأثر تأثراً ملحوظاً بالمجال المغناطيسي المستخدم، ويعطى هذا التأثر في الإنتروبيا بالمعادلة:

$$[\,\Delta S_m\,] = NK\ \ln(2J+1)\ldots\ldots\qquad (2\text{-}12)$$

حيث :

N أفوجادرو

K ثابت بولتزمان

J المغزل

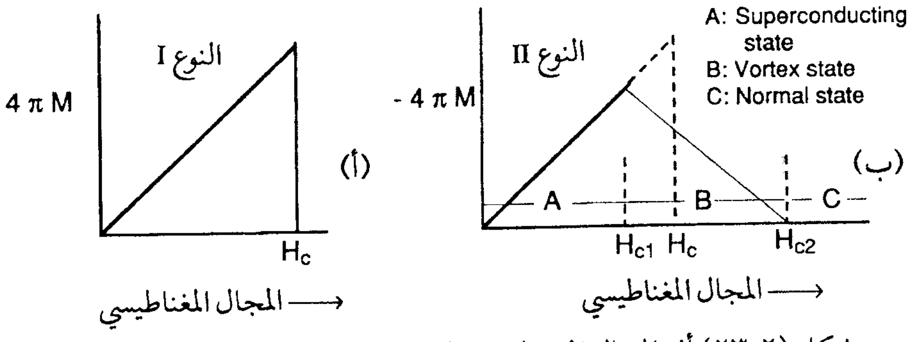
وبالتالي للحصول على إنتروبيا مغناطيسية عالية لابد للمبرد المغناطيسي من أن يحتوي على عنصر له مغزل عالٍ (J)، وهذا يتوافر في اللانثانيدات أكثر من العناصر الانتقالية.

الموصلات عالية التوصيل

تحتفظ المعادن (بسبب الشوائب والعيوب) بخاصية المقاومة حتى عند درجة حرارة قريبة من الصفر المطلق، ولكن الزئبق يفقد كل مقاومة عند درجة (4.2 K) وهذه الظاهرة تسمى التوصيل العالي (Supper conductivity).

هناك معادن عديدة، وسبائك ومركبات لها هذه الخاصية، وتنقسم هذه الموصلات عالية التوصيل لنوعين هما (I) و (II). وفي كلا الحالتين أو النوعين تتحطم خاصية التوصيل عندما تتعرض لمجال مغناطيسي خارجي قوي.

يوضح الشكل (٢–٢٣ أ، ب) أدناه أثر المجال المغناطيسي الخارجي على قيمة المغنطة ($4\pi M$) للنوعين من الموصلات.



شكل (٢-٢٣) أثر المجال المغناطيسي الخارجي على المغنطة للنوعين I و II من الموصلات عالية التوصيل.

فالرسم (أ) يوضح النوع (I)، ويلاحظ أنه عند مجال مغناطيسي خارجي (H_C) يسمى بـ(القيمة الحرجة) يصبح الموصل موصلاً عادياً، والعلاقة ما بين (H_C) ودرجة الحرارة (T) هي:

$$H_C = H_{CO}\,[\,1 - (T/Tc)^2]\ldots\ldots \qquad (2-13)$$

حيث :

Tc درجة الحرارة الحرجة عند مجال يعادل الصفر.

H_{CO} المجال المغناطيسي الحرج عند الصفر المطلق.

أما النوع (II) فهو المواد المغناطيسية التي يمثلها الرسم (ب).

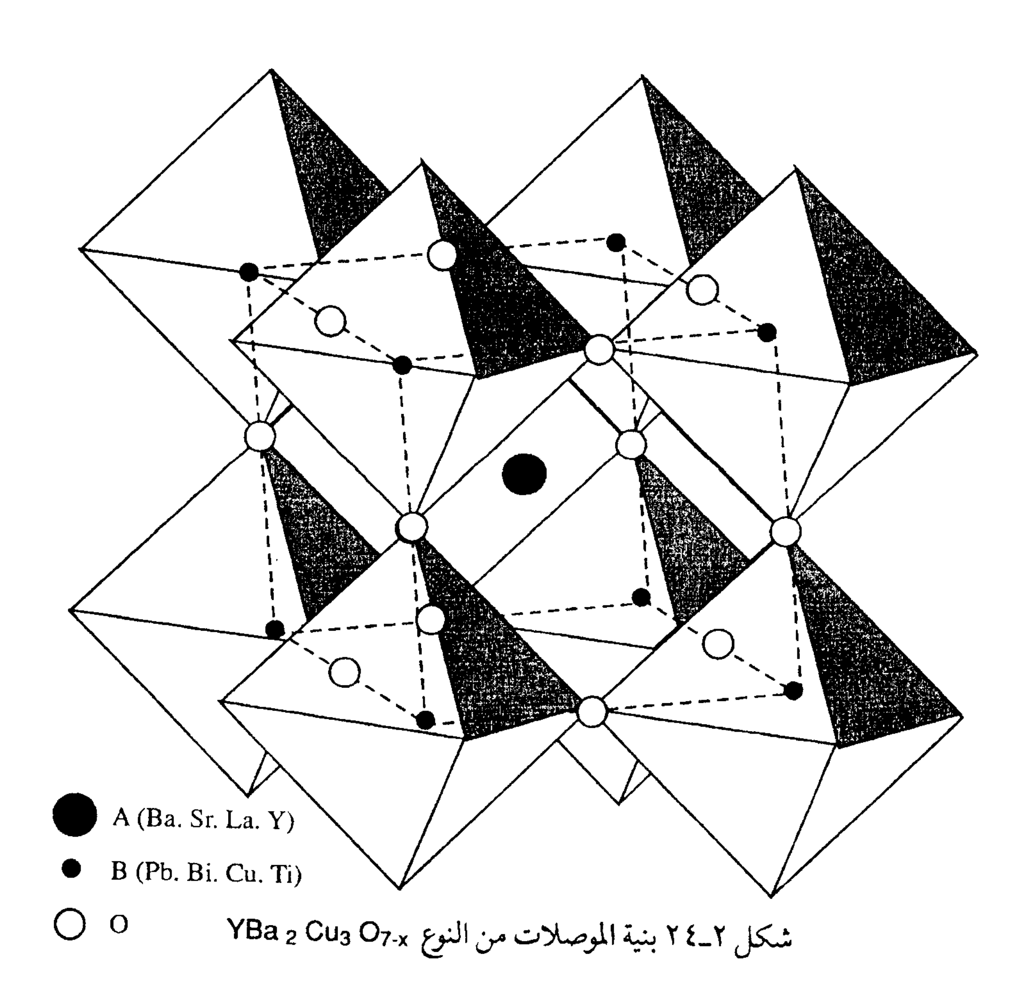
لقد طورت في الوقت الحاضر عدة آلاف من هذه الموصلات عالية التوصيل، إلا أن اثنين أو ثلاثة منها وجدت استخداماً عملياً مثل:

Nb_3Ge, Nb_3Sn, NbTi

واكتشفت الخاصية نفسها بالنسبة للمركبات من النوع [La – Ba – Cu – O] فمثلاً ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) له درجة حرارة حرجة (Tc) تعادل (90K)، كما أن هناك

عدة مركبات من النوع ($RBa_2Cu_3O_{7-x}$) لها الخاصية نفسها، ولها البنية الموضحة بالشــكل (٢-٢٤)، حيــث تتكــون الخليــة المكعبــة مــن ذرات (B)، وهــي: (Pb, Bi, Cu, Ti) وذرات أوكسجين، وتحتل مركز المكعب الذرة (A) مثل (Ba) و (La) و (Y)، وتكوّن ذرات الأوكسجين مكعباً ثماني الأوجه حيث تحتل الــذرة (B) مركزه.

تتأثر هذه الموصلات تأثراً واضحاً وسلبياً بالشوائب المغناطيسية، ولقد اقترحت عدة أشكال لتفسير ارتفاع درجة الحرارة الحرجة (Tc) لهذه الموصلات، إلا أنــه ليس واضحاً حتى الآن أي منها هو الصحيح.



شكل ٢-٢٤ بنية الموصلات من النوع $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

الفصل الثالث

الفصل الثالث

٣ – مركبات اللانثانيدات The Lanthanides Compounds

لعل من المناسب قبل الحديث عن مركبات عناصر اللانثانيدات الإشارة إلى أن العناصر اللانثانية تقسم إلى مجموعتين: خفيفة وثقيلة، تسمى الأولى مجموعة السيريوم، وتعرف الأخرى بمجموعة اليتريوم كما سبقت الإشارة لذلك في الفصل الثاني.

٣ – ١ مجموعة السيريوم

تنسب هذه المجموعة لعنصر السيريوم لوجوده بنسبه عالية هي نسبة وجود العنصر في الطبيعة، وتضم المجموعة العناصر: (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) التي تشترك في الصفات التالية:

٣ – ١ – ١ القاعدية

تتميز مركبات هذه العناصر بأنها ذات قاعدية عالية مشابهة لقاعدية مركبات عنصري (Ca, Sr) القلويين الأرضيين، وتتضح في الصفتين التاليتين.

أ – سهولة امتصاص أكاسيدها لغاز ثاني أكسيد الكربون في الهواء.

ب – تفاعلها الشديد مع الماء المصحوب بانطلاق غاز الهيدروجين.

٣ – ١ – ٢ الذوبانية

سبقت الإشارة لذوبانية نترات بعض العناصر اللانثانية في كل من الماء وحمض النتروجين في الفصل الثاني (ص ٥٨).

٣ – ٢ مجموعة اليتريوم

تنسب هذه المجموعة لعنصر اليتريوم وهو– كما سبق أن أشير إليه– أحد العناصر الانتقالية المصنفة ضمن العناصر اللانثانية*. [Y), Tb, Dy, Ho, Er,] [Tm, Yb, Lu التي تشترك في الخواص التالية:

٣ – ٢ – ١ القاعدية Basicity

توصف مركبات هذه العناصر بأنها قاعدية، وإن كانت قاعديتها أقل من قاعدية مركبات عناصر المجموعة الخفيفة، حيث تشبه في قاعديتها عنصر الألمونيوم.

٣ – ٢ – ٢ الذوبانية

سبقت الإشارة لدراسة ذوبانية بعض المركبات اللانثانية (الكربونات والأكسالات) في الماء والأحماض في الفصل الثاني (ص ٥٨).

٣ – ٣ الأملاح المزدوجة

هي مركبات ناتجة عن ازدواج أملاح اللانثانيدات مع بعض الأملاح الأخرى، ويستفاد من الأملاح المزدوجة في فصل اللانثانيدات بعملية البلورة الجزئية، ومن أمثلتها:

---

* انظر الفصل الأول.

٣ – ٣ – ١ النترات المزدوجة The double Nitrates

ومن أمثلة هذا النوع من الأملاح نترات اللانثانيدات المزدوجة مع نترات الأمونيوم وصيغتها:

$Ln(NO_3)_3 . 2 NH_4 NO_3 . 4 H_2O$

كذلك نترات المعادن ثنائية التكافؤ المزدوجة مثل:

$Ln_2^{3+}M_3.(NO_3)_{12}.24H_2O$

حيث M المعدن الثنائي التكافؤ.

٣ – ٣ – ٢ الكبريتات المزدوجة The Double Sulphates

من أمثلة هذا النوع من الأملاح كبريتات الصوديوم المزدوجة مع كبريتات اللانثانيدات مثل: $[Ln_2 (SO_4)_3. 3Na_2 SO_4. 12H_2O]$.

٣ – ٣ – ٣ الكربونات المزدوجة The Double carbonates

أي كربونات اللانثانيدات المزدوجة مع كربونات عناصر أخرى مثل: كربونات الصوديوم المزدوجة ذات الصيغة:

$Ln_2(CO_3)_3.Na_2CO_3$

وقد استخدمت هذه الأملاح وغيرها في عملية فصل اللانثانيدات بعملية البلورة الجزئية، وعلى أي حال يلاحظ على هذه الأملاح أنها أيونية، وأن أيون اللانثانيد ثابت في حالات الأكسدة الأعلى من الثنائية كالثلاثية مثلاً أو الرباعية.

تتأثر اللانثانيدات بقدر قليل بالماء مع ازدياد قابليتها للتميؤ كلما نقص الحجم وتكون مركب أيوني آخر وفق التفاعل التالي:

$$Ln(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ln(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad (1)$$

٣ – ٤ المركبات المعقدة The complex compounds

سبقت الإشارة إلى أن إلكترونات الغليف (4f) لا تشارك في تكوين الرابطة في المركبات اللانثانية، والواقع أن هناك استثناء لذلك في مركبات العناصر اللانثانية الثقيلة التي يستخدم فيها مدار (s) مع جميع مدارات (p, d) الفرعية لتكوين غلاف تكافؤ واحد (one valence shell) لذا فإن أعداد التناسق العالية تعني رتبة رابطة أقل، وكذلك الحال تستخدم إلكترونات (4f) في حالة تكوين الشكل المكعبي المنتظم (regular cube) بعدد تناسق منخفض للمعدن، وعند المقارنة بين الأيونات الثلاثية لكل من العناصر اللانثانية والانتقالية يلاحظ نقص قابلية أيونات اللانثانيدات الثلاثية التكافؤ (Ln^{3+}) لتكوين المركبات المعقدة عن مثيلاتها من أيونات العناصر الانتقالية مثل (Fe^{3+}, Cr^{3+}) التي تكون معقدات عديدة وبسهولة، وقد يعزى سبب الإحجام عن تكوين المعقدات لكبر حجم أيونات عناصر مجموعة السكانديوم وانخفاض السالبية الكهربائية لهذه العناصر التي بدورها تمنع إمكانية الارتباط التساهمي، ولقد اكتسبت المركبات ذات أعداد التناسق العالية مؤخراً أهمية كبيرة، فيما يلي أمثلة لبعض هذه المركبات بأعداد تناسق مختلفة:

٣ – ٤ – ١ عدد التناسق (6)

تكوِّن معظم العناصر اللانثانية مركبات معقدة بعدد التناسق (6)، ومن أمثلة هذا النوع من المعقدات (Lanthanumtriacetylacetone) أو $La(acac)_3$. ترتبط في هذا المعقد ذرة المعدن بذرة الأكسجين، وهي تعد من أقوى الذرات المانحة للإلكترونات، وتكوِّن رابطة تساهمية مع ذرة العنصر اللانثاني، وهذا أحد الأمثلة على المعقدات غير الذائبة في الماء (تذوب في المذيبات العضوية) ويمكن توضيح تركيب المعقد كما يلي:

ومن أمثلة المعقدات الذائبة في الماء تلك التي تكونها الأحماض الكربوكسيلية مثل: حمض الستريك $HOOC.CH_2(COH).(COH)CH_2COOH$ التي- أيضاً- تتكون مع المعقد المخلبي (EDTA). يستخدم هذا النوع من المركبات في فصل اللانثانيدات بطريقة التبادل الأيوني، وهناك أمثلة أخرى لمركبات عدد التناسق لذرتها المركزية يساوي (6) مثل ($YbSe, SmO, EuTe, YbI_2$)، والمركب $Ln(C_6H_5COCH = COC_6H_5)_3$ الذي يعبر عنه اختصاراً بـ $Ln(diket)_3$ والمركبين الأيونيين ($Ln X_6^{3-}$) حيث (X = Cl, Br) و $[Sc(NCS)_2(bipy)_2]^+$ الذي له الشكل الفراغي الثماني السطوح (octahedral) كما أن للمركب $Cs_2[CeCl_6]$ أيضاً الشكل الثماني الأوجه (السطوح) نفسه.

ومن أمثلة المركبات الأكتينية ذات العدد التناسقي (6) كل من $[UCl_6]^{2-}$ بعدد الأكسدة (+4) لعنصر اليورانيوم والمركب $[UF_6]^-$ بعدد الأكسدة (+5)، وكذلك المركب $U(acac)_3$ التي لها جميعاً الشكل الثماني السطوح.

٣ – ٤ – ٢ عدد التناسق (7)

هناك مجموعة من المركبات التي يكون عدد التناسق لعنصرها اللانثاني مساوياً لـــ (7)، ومن أمثلتها المركبات التالية:

$Y(C_6H_6COCH=COCH_3)_3.H_2O$, La_2O_2S, $La(acac)_3.H_2O$

يعرف عدد من المركبات الأكتينية ذات الشكل الثماني السطوح بعدد التناسق (7) مثل المركب Li_4UO_5 حيث عدد الأكسدة لعنصر اليورانيوم يساوي (+6).

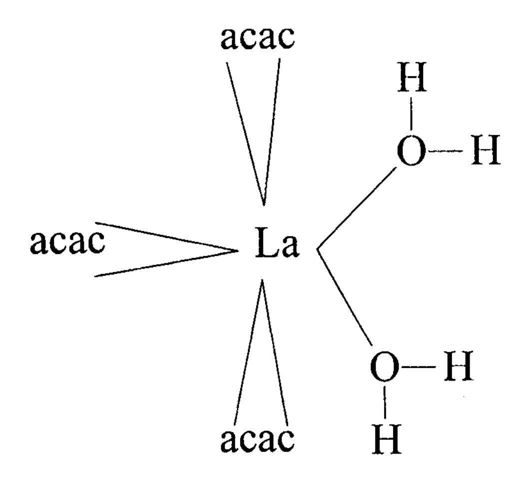
٣ – ٤ – ٣ عدد التناسق (8)

يوجد عدد من المركبات التي يكون فيها العنصر اللانثاني بعدد التناســق (8) منها:

أ – المعقد

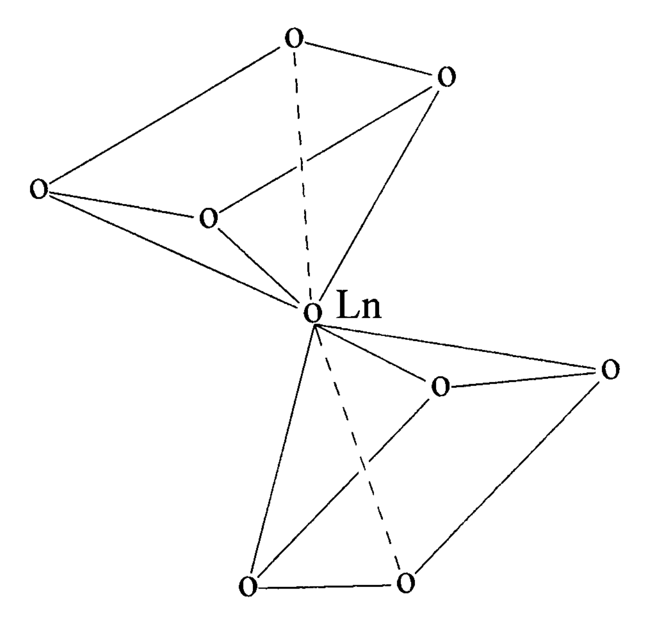
$La(acac)_3(H_2O)_2$

وتركيبه:



أما شكله الهندسي فموشور رباعي متعاكس منحرف (Square antiprismatic) وللمركب $(NH_4)_2 [CeF_6]$ الشكل نفسه.

ب – المعقد$Ce(acac)_4$ والمركب الأيوني $Yb(CF_3COCHCOCF_3)_4^-$، ولهذين المركبين الشكل الفراغي التالي:



رباعي متعاكس منحرف

ومن المركبات الأخرى من هذا النوع المعقد:

$NH_4 [Pr (C_4H_3 S CO. CH = CO. CF_3)_4] H_2O$

والمركب Gd_2S_3 الذي له الشكل الموشوري المثلثي الثنائي، وكذا المركب $(NH_4) [Pr (TTA)_4 H_2O]$ حيث الرمز (TTA) للثينويل الثلاثي فلوروأسيتون وصيغته $(C_4H_3SCOCH_2 COCF_3)$ أما الشكل الفراغي فهو ذو الاثني عشر سطحاً.

ومن أمثلة هذا النوع من المركبات الأكتينية كل من $(PuPr_3)$ الذي له الشكل الموشوري المثلثي الثنائي، والمركبين (UF_3) و $[(Et_4N)_4U(NCS)_8]$ اللذين لهما

الشكل المكعبي، وكذلك المركبين M_2UF_8 و $[Th(OX)_4]^{4-}$ اللذين لهما الشكل الاثني عشر سطحاً، أما المركب (ThI_4) فله الشكل الموشوري المربعي المتعاكس، وأخيراً هناك المركبان (UO_2) و (ThO_2).

٣ – ٤ – ٤ عدد التناسق (9)

من أمثلة المركبات التي عدد التناسق فيها للعنصر اللانثاني (9) كل من:

أ – المعقد M^1 [Ln(EDTA)].$8H_2O$ حيث EDTA ترمز لليجاند Ethylenediaminetetraacetate.

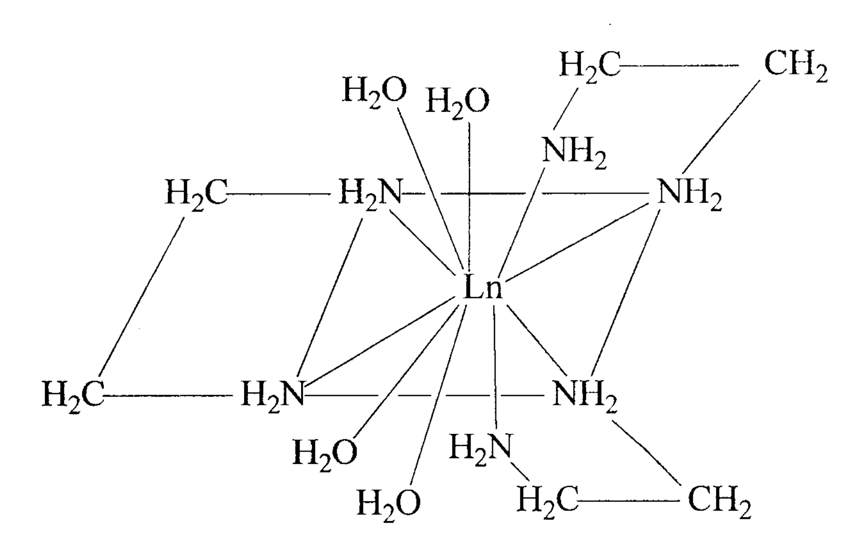
ب – المعقد $Nd(BrO_3)_3.9H_2O$. هذا المركب يحوي الأيون التناسقي $[Nd(H_2O)_9]$.

جـ – المعقد $[Nd(H_2O)_9]^{+3}$ لهذين المركبين الشكل الموشوري الثلاثي المنحرف.

د – المعقد $Ln(C_2H_5SO_4)_2.9H_2O$، ومن أمثلة المركبات الأكتينية المعقدة ذات العدد التناسقي (9) المركب (K_2Pa+5F_7) الذي يتميز بشكل البنية المعقدة، ومن الأمثلة الأخرى المركب (UCl_3)، والمركب ($AmCl_3$)، وكذلك $LaCl_3$ و $GdCl_3$.

٣ – ٤ – ٥ عدد التناسق (10)

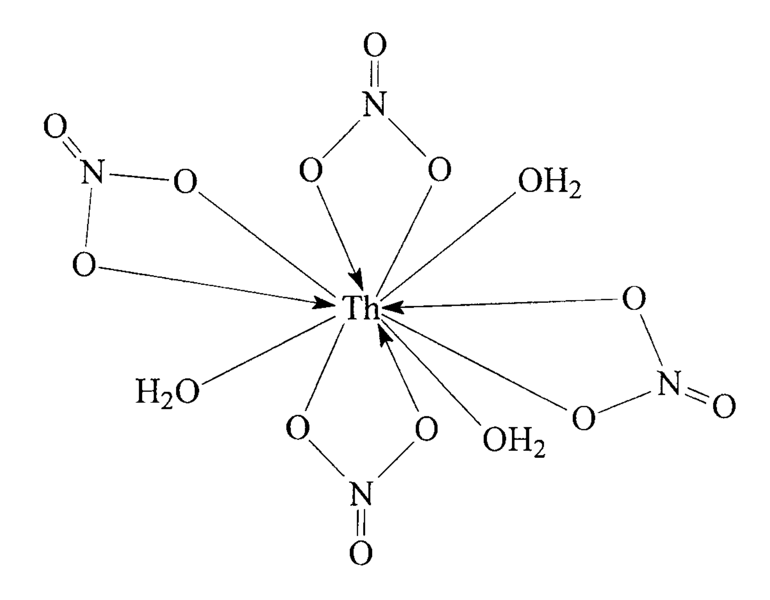
من أمثلة هذا النوع المعقد $Ce(NO_3)_5^{2-}$ حيث ترتبط مجموعة النترات بذرتي أكسجين (Bidentate)، ومن الأمثلة الأخرى لمركبات لها البنية المعقدة كل من: $[Ce(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$ و $[La_2(CO_3)_3.8H_2O]$ بالإضافة لذلك هناك أمثلة أخرى لذرتها المركزية عدد التناسق (10)، مثال ذلك كل من المركب $[La(EDTA)_2.(H_2O)_6]$ والمركب $[La(bipyridy)_2(NO_3)_3]$. وأخيراً المركب $Ln(H_2O)_4EDTA.3H_2O$. للمركب الأخير التركيب التالي حيث يحتل EDTA ستة مواقع.



ترتبط ذرة المعدن بستة مواضع بـ (EDTA) وبأربعة مواضع بجزئيات الماء. توجد جزيئات الماء في جهة واحدة من عنصر (Ln) بينما توجد ذرتا النتروجين لمعقد (EDTA) في الاتجاه المضاد، أما ذرات الأكسجين الأربع وجزيء الماء فتوجد في أماكن وسط المستوى، وبالنسبة للمركب الأكتيني $K_4Th(OX)_4.2H_2O$ فله الشكل الموشوري المربعي الثنائي.

٣ – ٤ – ٦ عدد التناسق (11)

ترتبط في هذا المركب أربع مجموعات من النترات ثنائية المخلب وثلاثة من جزيئات الماء $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]$.



٣ – ٤ – ٧ عدد التناسق (12)

من مركبات هذا النوع كل من المعقدات:

$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ و $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ و $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ و $Ce(NO_3)_6^{3-}$ ولكلٍ الشكل العشريني السطوح المنحرف.

يلاحظ ثبات المعقدات التي يكونها السكانديوم لصغر حجمه مقارنه بالعناصر اللانثانية الأخرى، فنجد مثلاً أن المعقد $Sc(acac)_3$ يتسامى عند الدرجة (200°C) في حين تتكسر المعقدات الأخرى بالتسخين، ويمكننا استخدام هذه الخاصية لفصل اللانثانيدات عن الأكتنيدات؛ لأن الأخيرة تكوِّن معقدات أقل ثباتاً.

يمكن الإشارة هنا إلى أن العناصر الثقيلة مثل: عنصر الأكتنيوم (Ac) أقل ميلاً لتكوين المعقدات من العناصر الأخرى؛ ولهذا فإن اللانثانيدات يمكن أن تُستخلص في مذيبات عضوية مثل (tributyl phosphate) حيث يتكوَّن المعقد، بينما في حالة الأكتنيوم يستخلص بقدر أقل تحت هذه الظروف، ويعد المعقد

$[Th(NO_3)_6]^{-2}$ مثالاً لمركب أكتيني عدد تناسقه (12) وشكله عشريني السطوح غير المنتظم.

٣ – ٥ المركبات الحافزة

تستخدم الأكاسيد اللانثانية حوافز في عدد من التفاعلات، وتتفاوت الآراء حول تفسير قدرتها على الحفز، وهذه الآراء هي:

أ– القدرة الحفزية دالة للعدد الذري، والخاصية المغناطيسية.

ب– تعتمد قدرة المركب الحفزية على طاقة ربط ذرات الأكسجين بالمعدن.

جـ– تعتمد على البنية الإلكترونية للغليف (4f).

إذا أخذنا الاحتمال الأول فيعزى الحفز إلى عاملين:

أ – طاقة التبادل بين إلكترونات (4f).

ب – الجذب الإلكتروني بين إلكترونات الغلاف [Xe] و (4f).

وترتيب الأكاسيد المستخدمة لأكسدة الميثان هو:

$$Sm_2O_3 > Tm_2O_3 > Eu_2O_3$$

عدد الإلكترونات المفردة في 4f		
	5	$_{62}Sm^{3+}$
	6	$_{63}Eu^{3+}$
	2	$_{69}Tm^{3+}$

وقد يختلف هذا الترتيب لاختلاف مصدر وطريقة تحضير الأكسيد.

مثال لاستخدام مركب لانثاني (ملح) في عملية أكسدة:

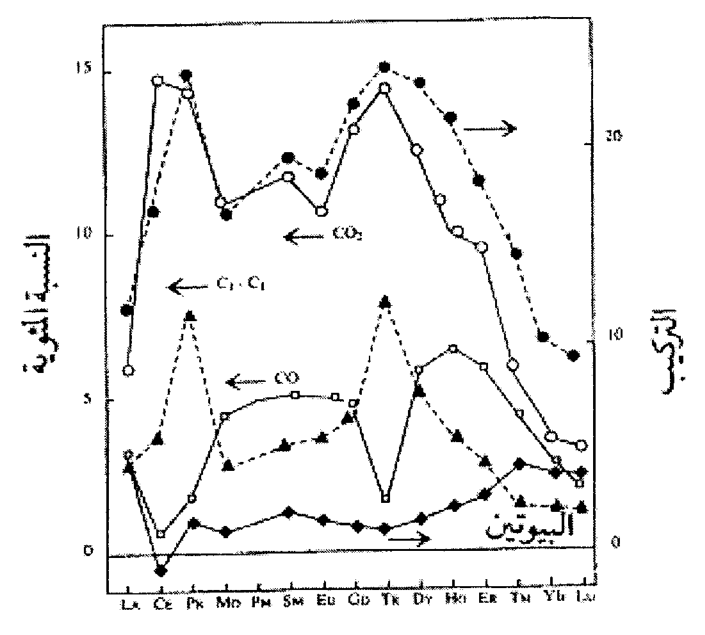
$$MeO-C_6H_4-CH(OH)-C(=O)-C_6H_4-OMe \xrightarrow[-H^+]{\text{oxidation} \; Ln(NO_3)_3} MeO-C_6H_4-C(=O)-C(=O)-C_6H_4-OMe + H_2$$

مثال آخر هاليد لانثاني

$$RCHO + MeOH \xrightarrow[HC(OMe)_3]{LnCl_3} RCH(OMe)_2 + H_2O$$

(Ln = La, Nd, Er, Yb)

وقد برهنت الدراسة أن أكسيد اللانثانيوم La_2O_3 أقلها نشاطاً بينما Ce_2O_3 أكثرها نشاطاً حفزياً، ويقل النشاط بزيادة العدد الذري، من Ce إلى Gd ثم يزداد عند Tb ليبدأ بالنقص من بعده مع زيادة العدد الذري، وهذا ما يلاحظ مع منحنى الخاصية المغناطيسية التي يشغل القمة فيها عنصرا Pr، Dy ، انظر الشكلين (٣-١) و (٢-١٢).



شكل ٣–١ كميات النواتج من أكسدة البيوتان باستخدام الحوافز الأكسيدية للانثانيدات مقارنة بالعدد الذري. (لاحظ وجه الشبه في المنحنيات مع منحنى المغناطيسية شكل ٢ – ١٢).

يتضح من هذا الرسم تشابه في المنحنيات بين علاقة العزم المغناطيسي لأيونات اللانثانيدات وعلاقة أكسدة البيوتين حيث نجد قمتين عند العنصرين (Pr) و (Dy) في كلا الرسمين.

وبخصوص ميكانيكية الحفز فقد اتضح من الأبحاث تحول الميثان إلى الجذر (CH_3) الذي يتجمع ليعطي (C_2H_6) كما يلي:

$$\begin{array}{c} H_3C{-}H \quad H_3C{-}H \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ O \qquad\quad O \qquad\quad O \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ O{-}Ln{-}O{-}Ln{-}O{-}Ln \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \qquad\quad H \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad\quad O \qquad\quad O \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ O{-}Ln{-}O{-}Ln{-}O{-}Ln \end{array} + 2\dot{C}H_3$$

$$2\dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

أما أملاح اللانثانيدات فتلعب دوراً مهماً في عمليات الحفز وبالذات في أكسدة المركبات العضوية، فمثلاً تستخدم نترات العناصر (La, Sm, Eu, Tm, Yb) مــواد حافزة.

وتستخدم الهاليدات أيضاً، مثال:

$$RCHO + MeOH \longrightarrow RCH(OMe)_2 \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

(Ln = La, Ce, Nd, Er, Yb)

كما يستفاد من الخاصية القلوية لهذه العناصر، وتستخدم محاليلها في النشادر اللامائي مواد مختزلة (وهذا يقارن بمحاليل العناصر القلوية في النشـــادر)، فمـــثلاً محلول (Yb) في النشادر:

$$Yb^0 + X\ NH_3 \longrightarrow Yb^{2+} + 2e^-(NH_3)_X \quad \cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

يظل ثابتاً عند درجة حرارة (-33°C) لعدة ساعات، وهو يستخدم فـــي تحويـــل الكيتونات غير المشبعة لكيتونات مشبعة والألكينات إلى الكاينات:

HO H — MeO — ex. Yb / NH_3 → HO H — O …………(4)

كما لهذا المحلول المقدرة على اختزال اقتنائي (Selective) للـــروابط المضـــاعفة، مثال:

Yb / NH_3 → …………(5)

الفصل الرابع

الفصل الرابع

٤ – فصل العناصر

٤ – ١ تمهيد

سبقت الإشارة في بداية دراستنا لعناصر اللانثانيدات لوجود تشابه في الخواص الكيميائية بين مجموعتي اللانثانيدات والأكتنيدات ووجود وجه شبه أكبر بين عناصر اللانثانيدات نفسها بما فيها عنصري السكانديوم واليتيريوم، وهذا الشبه سيزيد بطبيعة الحال من صعوبة فصل العناصر عن بعضها باستخدام عدة طرق سيرد ذكرها فيما بعد.

وفي أغلب الأحيان تفصل العناصر اللانثانية عن العناصر الأخرى الموجودة معها أو معظمها ثم تكون الخطوة الأخرى فصل كل عنصر على حدة.

٤ – ٢ عمليات التفتيت والاستعادة Cracking and recovery procedures

يتم بهذه الخطوة تكسير المعادن أو الصخور بعملية تسمى التفتيت (cracking) ثم الحصول على اللانثانيدات ومعها عنصر الثوريوم (Th)، وتسمى هذه الخطوة باستعادة اللانثانيدات (recovery procedure)، ويحدد تركيب المعدن والصخر الكيفية التي تتم بها عملية التفتيت هذه. ومن أمثلة المعادن والصخور المستخدمة مصادر للعناصر اللانثانية ما يلي:

٤ ـ٢ – ١ معادن السليكات Silicate Minerals

تعامل هذه المعادن بحمض كلوريد الهيدروجين، ويسهل الفصل عندئذ حيــث يترسب السليكا (Silica) بينما توجد اللانثانيدات في المحلول على هيئة كلوريدات، كما يظهر في التفاعل التالي:

$$\text{Silicate minerals} \xrightarrow{HCl} \text{Chlorides} + \text{Silica} \qquad (1)$$

ذائبة   غير ذائبة

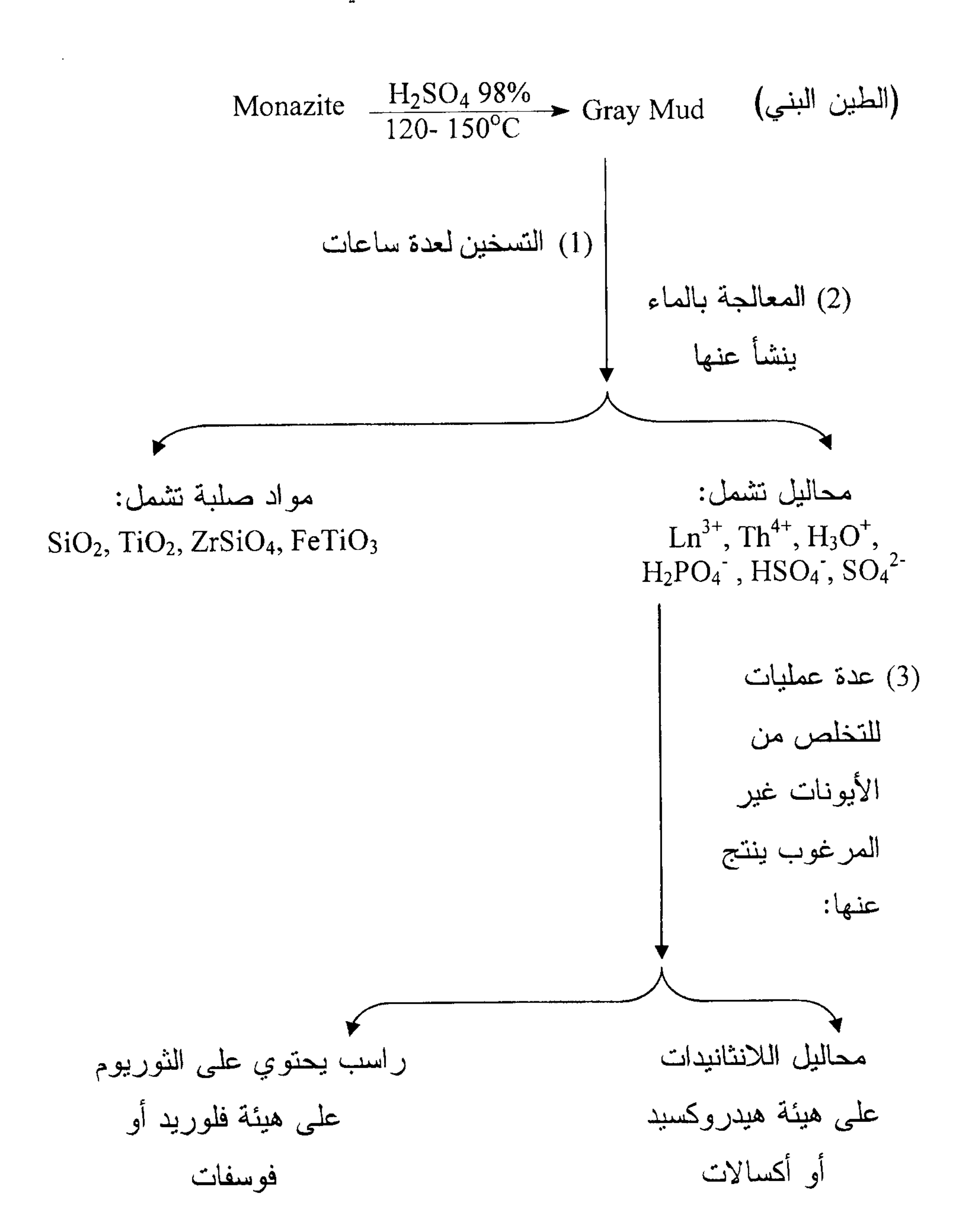
٤ – ٢ – ٢ صخور المونازايت* Monazite Rocks

يمكن تفتيت هذه الصخور في الوسط الحمضي بمعاملتها بحمــض الكبريــت الثنائي (H_2SO_4) أو الوسط القاعدي بهيدروكســيد الصــوديوم (NaOH) بتراكيــز معينة، وفيما يلي توضيح الخطوات التي تتم بها عمليات التفتيت ثم الحصول على اللانثانيدات باستخدام كل من الحمض والقاعدة:

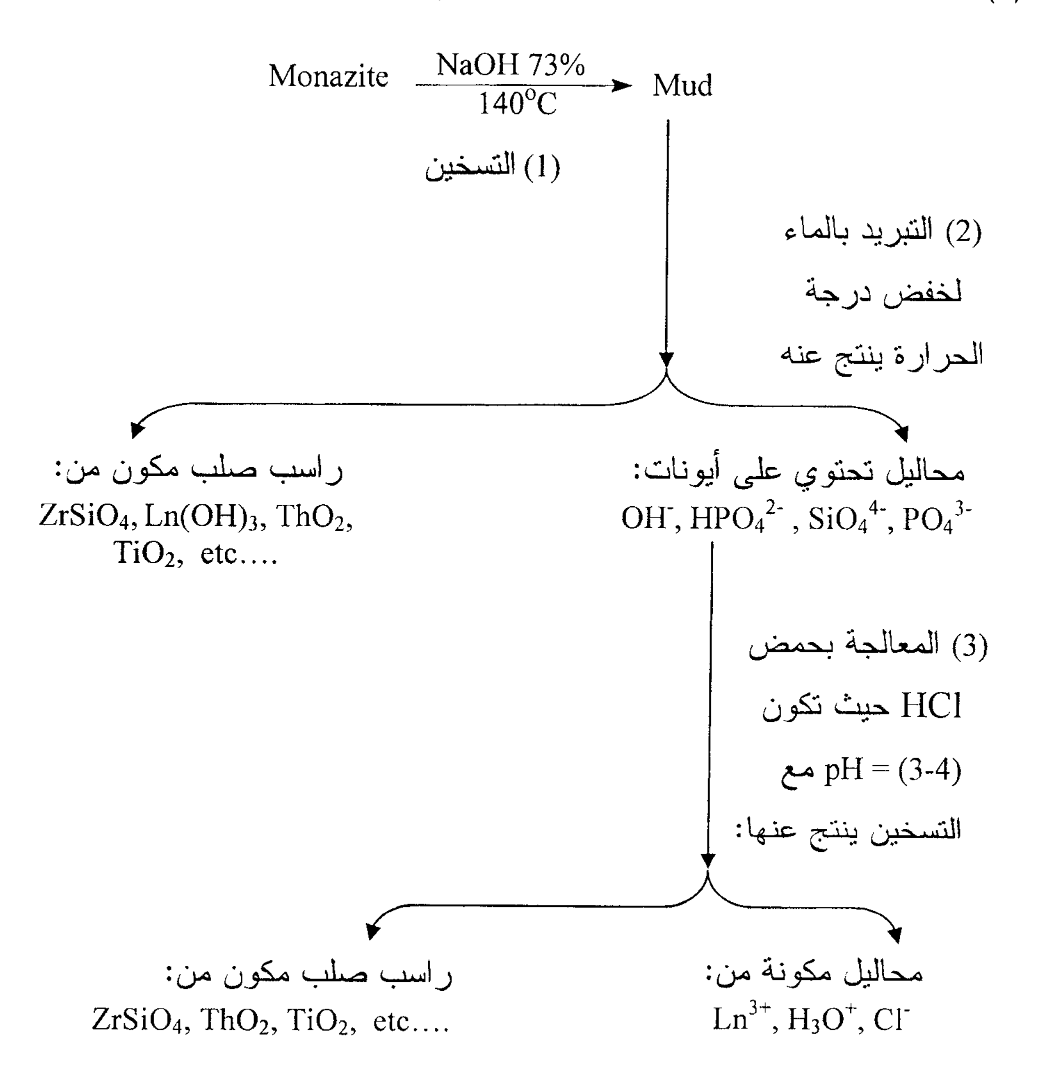
---

* انظر المرجع رقم (٢).

(أ) معالجة صخر المونازايت بحمض الكبريت الثنائي:



أ) معالجة صخر المونازايت بهيدروكسيد الصوديوم[*] :



ويميز المعالجة بالقاعدة عن الطريقة الأخرى سهولة التخلص من الفوسفات، حيث يمكن التخلص منه في الخطوة (2) بترسيبها ولكن تكاليفها الباهظة تحد من استخدامها، وهنا لابد من التخلص من عنصري السيريوم والثوريوم قبل البدء بعملية أو بعمليات الفصل.

[*] انظر المرجع رقم (٢).

٤ – ٣ إزالة الثوريوم والسيريوم

٤ – ٣– ١ إزالة السيريوم من المحلول الحمضي

تتم عملية التخلص من الثوريوم من المحلول الناتج باستخدام حمض الكبريت الثنائي في الخطوة الثالثة بترسيبه بواحدة من الطرق التالية على هيئة:

١ – فوسفات وذلك بتخفيف حمضية المحلول إلى القدر المناسب.

٢ – فلوريدات بإضافة حمض فلوريد الهيدروجين (HF) حيث يسهل ذوبان مركبات الفلوريدات اللانثانية (LnF_3) في المحلول الحمضي القوى.

وبعد التخلص من الثوريوم بإحدى الطريقتين السابقتين يسهل فصل أيونات اللانثانيدات عن الفوسفات على هيئة هيدروكسيدات أو أكسالات. هناك طريقة أخرى لفصل اللانثانيدات وعنصر الثوريوم على هيئة أكسالات لتخليصها من الفوسفات ثم تحويلها إلى هيدروكسيدات.

٤ – ٣ – ٢ إزالة الثوريوم من المحلول القاعدي

تتم إزالة الثوريوم في الطريقة الثانية باستخدام واحدة من الطرق التالية:

(١)الترسيب الانتقائي

يتم الترسيب بإحدى الطريقتين التاليتين بفصله على هيئة:

أ – أكسيد الثوريوم (ThO_2) باستخدام هيدروكسيد الصوديوم أو كواشف أخرى مثل ($S_2O_3^{2-}$) و $(CH_2)_6N_4$ التي تتحكم بقيمة الأس الهيدروجينى pH بعملية التميؤ.

ب – أيوديدات $Th(IO_3)_4$ أو فوسفيتات (ThP_2O_6) أو فلوريدات (ThF_4) من محاليل تحتوي على كمية كافية من الحمض لمنع ترسب أملاح اللانثانيدات المقابلة.

ويلاحظ على هذه الطرق- والتي لا تعطي فصلاً تاماً- أنهـا تعتمـد علـى خفض ذوبانية مركب الثوريوم تحت الظروف المختارة.

(٢) الاستخلاص الانتقائي بمذيبات لامائية

يتم هذا الاستخلاص بوجود مذيبات مثل (n-tributylphosphate) التي يرمز لها بـــ(TBP)، وهذه المادة تعمل بشكل جيد إذا توافرت محاليل تحتوي على النترات، ويمكن لهذا المذيب إزالة الثوريوم على هيئة $[Th(NO_3)_4(TBP)]$ كما يتم الاستخلاص باستخدام الأمينات العالية (higher amines) مع المحاليل التي تحتوي على كبريتات يفصل الثوريوم على هيئة المعقد $[(Amine-H)_2^{+}(ThSO_4)_3^{2-}]$.

(٣) تبادل الأنيون الانتقائي Selective Anion Exchange

الأيون المستخدم هنا هو أنيون النترات أو معقد الكبريتات، وطريقة الفصـل هذه سريعة، وتعطي فصلاً تاماً لعنصر الثوريوم عن اللانثنيدات، وتشـبه الطريقـة رقم (٢) السابقة.

٤ - ٣- ٣ إزالة السيريوم

تعتمد عمليات إزالة السيريوم على خفض قاعدية حالة الأكسـدة الرباعيـة، وتتم باتباع واحدة من الطرق التالية:

١ - المعالجة الاختيارية لخليط من الأكاسيد بحمض النيتروجين في وسـط يكـون أسه الهيدروجينى (pH 3-4)، وتؤدي هذه الطريقة لزيادة تركيز الأيون الرباعي القليل الذوبان في الجزء الراسب، ولا ينتج عنها فصل تام:

خليط من الأكاسيد $\xrightarrow[pH\sim 3\text{-}4]{HNO_3}$ زيادة تركيز أيون Ce^{4+} (2)

٢ – إعادة التبلور الانتقائي Selective Recrystallization

أي البلورة الاختيارية لأملاح الأمونيوم والنترات المزدوجة للسيريوم $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ من محلول حمض النيتروجين المركز (HNO_3)، والفصل هنا للسيريوم الرباعي عن الثلاثي يكون تاماً ولكن باستعادة غير تامة.

٣ – الأكسدة الانتقائية Selective Oxidation

تتم الأكسدة باستخدام البرمنجنات أو البرومات ثم الترسيب للسيريوم الرباعي من المحلول المنظم، وتزداد الأكسدة بزيادة قيمة الأس الهيدروجيني:

$$5Ce^{3+} + MnO_4^{-} \longrightarrow 5Ce^{4+} + Mn^{2+} + 4O^{2-} \qquad (3)$$

٤ – التميؤ الانتقائي Selective Hydrolysis

هو التميؤ الاختياري إلى الكبريتات أو النترات القاعدية نتيجة لتخفيف أو غلي المحلول المركز المحتوي على أيوني (Ln^{3+}) و (Ce^{4+})، وعلى الرغم من أن ثلاثة أرباع السيريوم يُحصل عليها بشكل نقي إلا أن الفصل التام لا يتحقق .

٥ – الاستخلاص الانتقائي في مذيبات لا مائية

من أشهر المذيبات (n- tributyl phosphate)، وهنا يتصرف السيريوم الرباعي تصرف السيريوم، ويختلف عنه في الاختزال بنترات الصوديوم القاعدية ($NaNO_3$) الذي يعيد السيريوم الثلاثي (Ce^{3+}) إلى الطبقة المائية، ويبقى الثوريوم في الطبقة اللامائية كما يتضح من التفاعل التالي:

$$\underset{\text{لامائي}}{Ce^{4+} + NaNO_3} \longrightarrow \underset{\text{مائي}}{Ce^{3+}} \qquad (4)$$

٤ – ٤ طرق الفصل

قبل الحديث عن طرق الفصل بشيء من التفصيل لابد من الإشارة إلى أنه من الممكن استخدام هذه الطرق بإجراء عملية الفصل ومتابعتها بشكل كمي، ولكن لا يمكن أن يعول على فعالية أي من التجارب التي سيرد ذكرها منفردة للفصل التام، وسنتطرق فيما يلي لطرق الفصل وأمثلة لبعض العناصر التي أمكن فصلها بهذه الطرق.

٤ – ٤ – ١ طريقة التبلور الجزئي Fractional Crystallization Method

من المحتمل أن كل أيون يمكنه تكوين أملاح ذائبة؛ مع الأيونات ثلاثية التكافؤ قد دُرس على أمل تطوير طريقة التبلور الجزئي للفصل، ولذا أمكن إجراء هذه الدراسات، إلا أن عملية الفصل هذه تقتصر على الأنيونات التي يمكنها تكوين أملاح (Isomorphous)*، وهي أملاح يسهل تبلورها، وتعتمد طريقة الفصل هذه على العوامل التالية:

(أ) الاختلاف في نسب الذوبان لمركبات العناصر المتكونة.
(ب) نوع الراسب المتكون.
(جـ) درجة الحرارة.

هناك مجموعة من المركبات تستخدم في عملية الفصل مثل:

١ – البرومات والكبريتات $Ln(BrO_3)_3\,9H_2O$; $Ln(C_2H_5SO_4)_3\,.9H_2O$

تستخدم هذه الأملاح لفصل بعض عناصر مجموعة اليتيريوم مثل عناصر (Gd, Tb, Dy, Ho) عن بقية عناصر المجموعة، جدول (٤–١).

* مركبات تكوّن بلورات متماثلة ذات خواص كيميائية متشابهة، ويمكن كتابة صيغها الكيميائية بطريقة واحدة مثل Cu_2S, Ag_2S.

جدول ٤ –١ ذوبانية بعض المركبات اللانثانية

العنصر	$Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$ (100 g H_2O)		$Ln(BrO_3)_3.9H_2O$		Dimethylphosphate (100 g H_2O)			
	20°C	40°C	25°C	35°C	0°C	25°C	50°C	16°C
Y	16	4.90	-	-	6.44	3.53	1.90	-
La	2.21	-	462.1	1061.5	-	103.7	-	6.38
Ce	9.13	5.70	-	-	-	79.6	-	5.85
Pr	12.74	7.64	196.1	278.5	-	-	-	7.70
Nd	7	4.51	151.3	205.8	-	56.1	-	9.77
Sm	2.67	1.99	117.3	157.2	-	35.2	-	24.55
Eu	2.56	1.93	-	-	-	-	-	-
Gd	2.80	2.19	110.5	114.5	37	24.2	15.7	35.23
Tb	3.56	2.51	133.2	172.9	24.2	12.6	8.07	-
Dy	5.07	3.34	-	-	15	8.24	4.83	-
Ho	8.18	4.52	-	-	-	-	-	-
Er	16	6.53	-	-	6.91	3.36	2.03	-
Yb	34.78	22.9	-	-	2.68	1.35	0.72	-
Lu	47.27	16.93	-	-	-	-	-	-

٢ – نترات الماجنيسيوم المزدوجة ($2Ln(NO_3)_3.3Mg(NO_3)_2.24H_2O$)

لعل أوضح الأمثلة على هذه الطريقة الاختلاف في الذوبانية في (100g) من الماء ما بين مركبات عنصري الجادلينيوم (35.23) والسيريوم (5.85).

٣ – الكبريتات $Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$

تستخدم هذه الكبريتات لفصل العديد من العناصر اللانثانية عدا (Sc, Pm, Tm)، وطريقة التبلور الجزئي عادة ما تعطي نتائج جيدة لفصل لعناصر الواقعة في نهاية الدورة للعناصر اللانثانية، حيث تتفاوت الذوبانية بشكل كبير، ويفصل عنصر اللانثيوم بسرعة على هيئة نترات الأمونيوم المزدوجة ولكن ليس هناك من طريقة تستخدم بشكل واسع لفصل عناصر المجموعة بهذه الطريقة.

بصورة عامة فإن مجموعة عناصر (Sm, Gd) الواقعة ضمن مجموعة اليتيريوم لا تنفصل بشكل نقي إلا بتكرار خطوات البلورة لمرات عديدة، ويوضح الجدول (٤-٢) إمكانية فصل عنصر (La) عن عنصر (Nd).

٤ – نترات المنجنيز المزدوجة $2Ln(NO_3)_3.3Mn(NO_3)_2.24H_2O$

تستخدم لفصل بعض عناصر مجموعة السيريوم عدا عنصر (Pm).

٥ – أملاح النترات والأمونيوم المزدوجة $Ln(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O$

يستخدم هذا الملح لإزالة عنصر (La) عن عناصر مجموعة اللانثانيدات ثم يفصل عنصر (Pr) من المحلول عن عنصر (Nd)، جدول (٤-٢).

جدول ٤ – ٢ فصل عنصر La عن Nd

الطريقة	المترسب على شكل أكسيد	نسبة عنصر Nd في:		العنصر الصلب
		الراسب	الرشاحة	
Sulphate	2.9	2.1	35	Nd
Oxalate	3.1	4.3	16	La
Alkali Carbonate	5.3	25	62	Nd
NH_4 double nitrate	3.5	20	44	Nd
Basic Magnesia	1.2	61	22	La
Basic ammonia	2.3	59	11	La
Basic Urea	1.9	43	23	La
Basic Electrolyte	1.0	60	24	La

٤ – ٤ – ٢ الطرق المعتمدة على الاختلاف في القاعدية

هناك مجموعة من طرق الفصل تعتمد على اختلاف القاعدية تشمل الترسيب الجزئي، واستخلاص المذيب، والتحلل الحراري الجزئي للأملاح، وأخيراً طريقة التبادل الأيوني.

٤ – ٤ – ٢ – ١ الترسيب الجزئي Fractional Precipitation

هذه الطريقة يمكن استخدامها لعدد قليل من العناصر أكثر من طريقة التبلور الجزئي؛ وذلك للحاجة لإعادة إذابة الراسب وإزالته.

٤ – ٤ – ٢ – ٢ الإستخلاص بالمذيب Solvent Extraction

تتم هذه الطريقة باستخلاص عناصر اللانثانيدات من محلول مركز لحمض النيتروجين (HNO_3) إلى مذيب (n-tributyl sulphate)، وقد أمكن الحصول على الجادولينيوم نقياً بنسبة تصل إلى (95%)، وبكميات كبيرة نوعاً ما، وكذلك الحال مع السيريوم الرباعي (Ce^{4+}) الذي أمكن فصله في الطبقة اللامائية من الأيونات الثلاثية.

٤ – ٤ – ٢ – ٣ التحلل الحراري الجزئي للأملاح

تتم عملية الفصل بهذه الطريقة عند درجة الحرارة التي تتحول عندها أملاح النترات، والكبريتات، والخلات إلى أكاسيد أو أملاح قاعدية ذات ذوبانية تقل بانخفاض قاعدية الأيون الثلاثي الموجب، وقد أجرى (Barner) تجربة لفصل عنصر (Pr) عن عنصر (La) بحيث صهر خليط من النترات القلوية مع نترات العناصر اللانثانية في الهواء فترسب أكسيد عنصر (Pr) بينما بقي في المحلول

عنصر (La) الذي يمكن استخلاصه بفصله بمحلول مركز من نترات الأمونيوم كما يتضح في التفاعل التالي:

$$MNO_3 + Ln(NO_3)_3 \longrightarrow Pr_2O_3 + La^{3+} \quad (5)$$

(Ln = La, Pr)   راسب   محلول

٤ – ٤ – ٢ – ٤ التبادل الأيوني

تعد هذه الطريقة من أكثر الطرق المعتمدة في فصل اللانثانيدات، وهي تقنية كروماتوجرافية. هناك أنواع من اللدائن الصناعية والطبيعية التي لها القدرة على استبدال أيوناتها بأيونات المحاليل من حولها، وتسمى هذه اللدائن بالمبادلات الأيونية الصمغية (ion exchange resins)، ومن أمثلتها البولي ستايرين. تعرف هذه المواد الصمغية بالمبادلات الجزئية التالية:

(a) $R^- - M^+$

(b) $R^+ - X^-$

حيث:

(X^-, M^+) أيونات التبادل (counter ions)

(R^+, R^-) مركزا الجزيء (resin sites)

إذا كان أيون التبادل هو الكاتيون تسمى المادة الصمغية بالمبادل الكاتيوني (cationic exchanger) مثل:

$R^- - H^+$, $R^- - Na^+$, $R^-_2 - Ca^{2+}$, $R_3^- - Al^{3+}$

أما إذا كان أيون التبادل هو الأنيون فتسمى المادة الصمغية بالمبادل الأنيوني (anionic exchanger) ومثال ذلك:

$R^+ - OH^-$, $R^+ - Cl^-$, $R_2^+ - SO_4^{2-}$, $R_3 - PO_4^{3-}$

تعد عملية التبادل عملية عكسية، ويمكن أن نعبر عنها بالمعادلتين التاليتين:

$$\text{(a) } R^+\text{–}OH^- + Na^+ Cl^- \rightleftharpoons R^+\text{–}Cl^- + Na^+ OH^- \quad (6)$$

$$\text{(b) } R^-\text{–}H^+ + Na^+OH^- \rightleftharpoons R^-\text{–}Na^+ + H_2O \quad (7)$$

ويعتمد انزياح الاتزان نحو أحد الاتجاهين على عدة عوامل مؤثرة فيه، وقبل ذكر هذه العوامل لابد من معرفة الكيفية التي يتم بها إجراء عملية التبادل الأيوني نفسها.

نضع أولاً كمية معينة من المادة الصمغية في الماء على شكل معلق في عمود زجاجي بحيث يكون مستوى الماء في العمود أعلى من مستوى المادة الصمغية؛ وذلك لمنع فقاعات الهواء من الدخول لتفادى تأثيرها على طبقات المادة الصمغية، ولفهم عملية التبادل أكثر نشير هنا إلى بعض المصطلحات الخاصة بها:

١ – محلول التبادل Influent

هو المحلول الداخل، ويحتوي على الأيونات التي يراد استبدالها مع أيونات المادة الصمغية، وعند تمرير هذا المحلول على المادة الصمغية تحدث عملية التبادل التالية:

$$2\,R^-\text{–}H^+ + Ca^+ SO_4 \rightleftharpoons R^-_2\text{–}Ca^{2+} + H_2SO_4 \quad (8)$$

فإذا مررنا الناتج على عمود يحتوي على مبادل أنيوني وليكن (R^+ -OH^-) فإننا نستطيع أن نتخلص من حمض (H_2SO_4) كما في المعادلة التالية:

$$2\,R^+\text{–}OH^- + H_2SO_4 \rightleftharpoons R_2\text{–}SO_4 + 2\,H_2O \quad (9)$$

يمثل التفاعلان (8 و 9) عملية تحلية الماء العسر.

٢ – الإزاحة Elution

عملية الإزاحة هي إزاحة أي أيون من على المادة الصمغية، ويستخدم لـــذلك محلول حمضي مثل: كلوريد الهيـــدروجين (6M HCl) لإزاحـــة الكاتيونـــات أو الأيونات واستبدالها بالبروتونات أو أنيونات الكلور بالتتابع كما يتضح من المعادلتين التاليتين:

$$R_2-Ca^{2+} + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R-H + Ca\,Cl_2 \qquad (10)$$

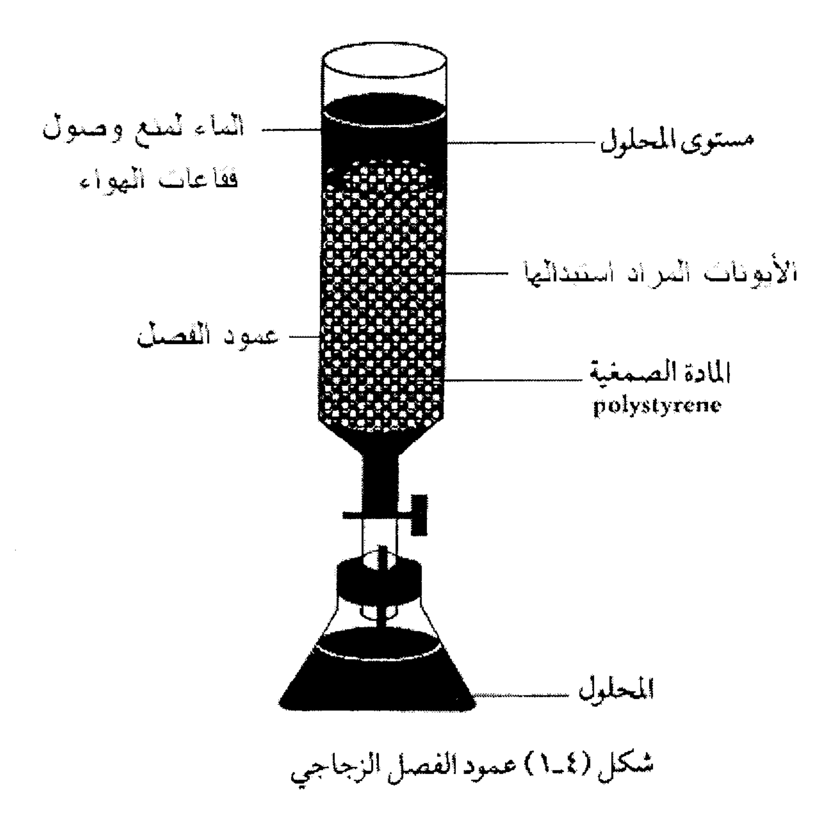
$$R_2-SO_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R-Cl + H_2SO_4 \qquad (11)$$

وتتم أيضا الإزاحة باستخدام محلول لهيدروكسيد الصوديوم بتركيز قدره (2M):

$$R^+-Cl^- + NaOH \rightleftharpoons R^+-OH^- + NaCl \qquad (12)$$

$$R^--H^+ + NaOH \rightleftharpoons R^--Na^+ + H_2O \qquad (13)$$

يسمى أي محلول خارج من هذا العمود بـــ (effluent) أما محلول الإزاحـــة فيسمى بـــ (eluent) بينما يطلق على عمليـــة إعـــادة تنشـــيط المـــادة الصـــمغية (regeneration)، وتتضح عملية الفصل من الشكل التالي:

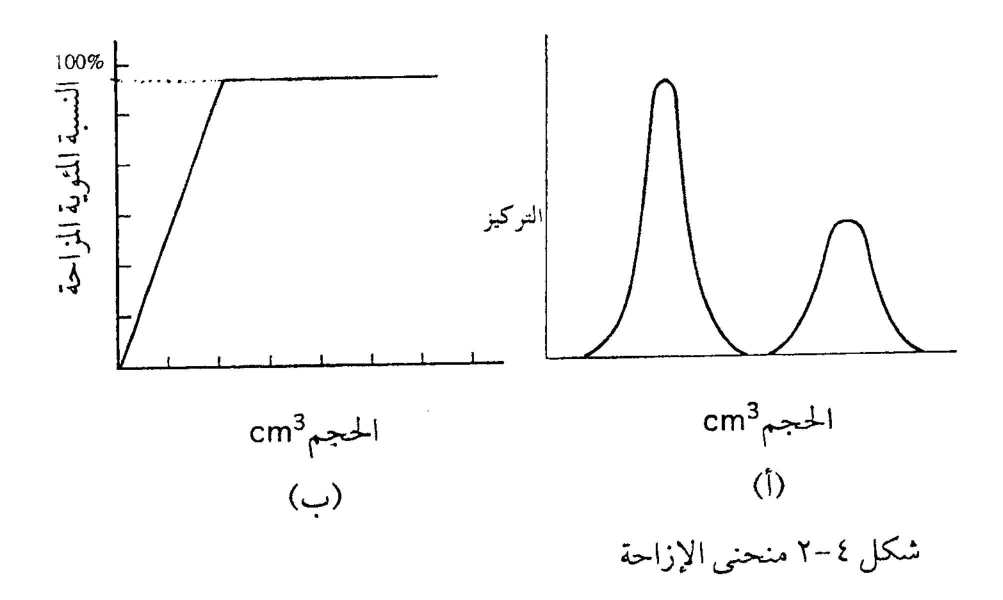


شكل (٤ـ١) عمود الفصل الزجاجي

٣ – منحنى الإزاحة

إذا جمعنا المحلول المزاح في أحجام متتالية وقسنا تركيز كلٍ، ثـم رسـمنا رسماً بيانياً للعلاقة بين التركيز والحجم نحصل على منحنى الإزاحة كما يبين ذلك شكل (٤–٢ أ)، خذ مثلاً تركيز $CaCl_2$ و H_2SO_4 في المعادلتين (8, 9).

ويمكن تمثيل منحنى الإزاحة كنسبة مئوية للمادة المزاحة (٤ – ٢ ب).



شكل ٤-٢ منحنى الإزاحة

٤-٤-٢-٤-١ العوامل المؤثرة على عملية التبادل الأيوني

يمكن إجمال العوامل المؤثرة على التبادل الأيوني بما يلي:

١- سعة المادة الصمغية Resin Capacity

السعة هي القدرة الكمية على التبادل، فكلما زاد عدد الأيونات المتبادلة للمادة الصمغية زادت السعة وانزاح الاتزان لليمين. فمثلاً تزداد السعة بالترتيب التالي:

$R - H < R - H_2 < R - H_3 < R - H_4$

٢ - شحنة الأيونات المتبادلة The Charge Of Exchanging

كلما زادت الشحنة سهل التبادل، بمعنى أن تبادل البروتونات في المادة الصمغية مع عدد كاتيونات مختلفة الشحنات يكون بالترتيب التالي:

$Na^{+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < Sn^{4+}$

٣ – تركيز الأيونات

زيادة التركيز في المحلول تزيد من سهولة التبادل كما في المثال التالي:

$$R^{-}_{2}-Ca^{2+} + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R-H + CaCl_2 \qquad (14)$$

هنا نتغلب على الشحنة الثنائية الموجبة للكالسيوم بزيادة تركيــز الحمــض، وبالتالي نستبدل شحنة أكبر (Ca^{2+}) بشحنة أقل (H^{+}).

٤ – حجم الأيون

كلما صغر حجم الأيون زادت قدرته على تكوين المعقدات الثابتة في المحلول وبالتالي يقضي المعقد وقتاً أطول في المحلول.

٥ – سرعة تمرير المحلول Rate Of Flow Of Solution

تُحدد سرعة تمرير المحلول على عمود الفصل كمية التبادل، فكلما زادت السرعة قل التبادل.

٦ – درجة الحرارة

يؤدي رفع درجة الحرارة لتقليل التبادل الأيوني في الأعم الأغلب.

٧ – عمود الفصل

يؤثر كل من طول عمود الفصل، وحجم حبيبات المادة الصمغية على عملية التبادل، فكلما طال العمود وزادت المساحة زادت الكمية المتبادلة، وبالإضافة لهذه العوامل هناك عوامل أخرى يخرج الحديث عنها عن اهتمامنا في هذا الفصل. إن التحكم في هذه العوامل يمكننا من فصل كثير من المواد في حالة نقية ودون شوائب.

٤-٤-٢-٤-٢ فصل اللانثانيدات

على الرغم من أن عناصر وأيونات اللانثانيدات متشابهة الحجم والخواص بسبب ظاهرة الانكماش اللانثاني؛ مما يترتب عليه صعوبة كبيرة في تنقية هذه المواد وفصلها عن بعضها، إلا أن محاولة فصلها بعملية التبادل الأيوني أعطت نتائج باهرة مقارنة بطرق الترسيب مثلاً، ويجب ألا ننسى أن النتائج تعتمد اعتماداً كلياً على مدى كفاءتنا في الفصل، وإيجاد العوامل المثالية لفصل كل عنصر على حدة.

نستطيع أن نستفيد هنا من قدرة اللانثانيدات في تكوين المعقدات، فإذا استخدمنا مبادل كاتيوني لإجراء الفصل ومررنا عليه محلول اللانثانيدات (Ln^{3+})، فإنه يحدث التبادل الأيوني التالي:

$$3\,R-H \;+\; Ln^{3+}/H_2O \;\rightleftharpoons\; R_3-Ln^{3+} \;+\; H_3O^+ \qquad (15)$$

ولإزاحة أيونات اللانثانيدات من على المادة الصمغية يستخدم محلول حمض الستريك (citric acid) بتركيز محدد عند قيمة (pH) معينة [يمكن تعيين ذلك بإضافة محلول منظم (buffer solution)]، وبالتالي يحدث الانزياح الآتي:

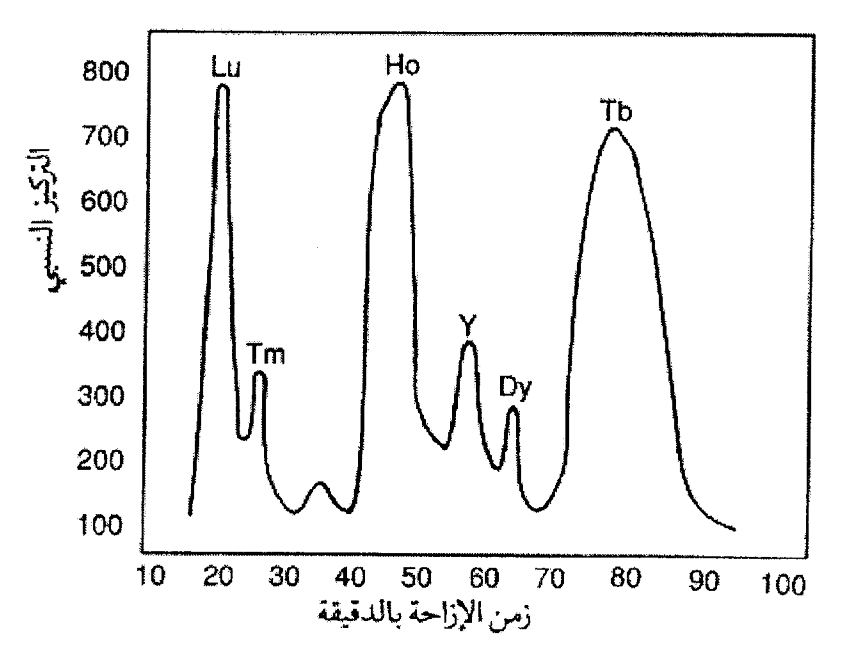
$$R_3-Ln^{3+} \;+\; 3\,HCit \;\rightleftharpoons\; 3\,R-H \;+\; Ln\,Cit_3 \qquad (16)$$

ويمكننا جمع المحلول المزاح الذي يحتوي على اللانثنيدات وقياس تركيز كل أيون فيها ثم رسم منحنى الإزاحة.

إن عناصر اللانثانيدات الأصغر حجماً لها مقدرة أكبر على تكوين المعقد ($LnCit_3$)، وبالتالي تبدأ إزاحتها من المادة الصمغية، بمعنى آخر فإن العناصر

الأثقل هي التي تزاح أولاً، فإذا كانت العوامل مثالية فإننا نستطيع أن نحصل على مواد نقية (شكل ٤-٣).

وعموماً طريقة التبادل الأيوني تشابه طرق الفصل الجزئية مع اختلاف واحد هو كثرة الخطوات الجانبية قبل الوصول إلى فصل العنصر بصورة نقية.



شكل ٤ – ٣ فصل العناصر اللانثانية.

الفصل الخامس

الفصل الخامس

٥ – الأكتنيدات The Actinides

٥ – ١ تمهيد

عناصر الأكتنيدات، أو كما يسميها بعضهم بسلسلة عناصر (5f) الانتقالية الداخلية هي الأربعة عشر عنصراً التي تلي عنصر الأكتينيوم (Z = 89) في الجدول الدوري، وتنتج هذه العناصر من إضافة الإلكترونات لمدارات (5f) الفارغة، وهي شبيهة باللانثانيدات، أو بالسلسلة (4f) اللانثانية في هذا المضمار.

إن أكثر الأبحاث التي أُجريت على الأكتنيدات في الماضي قد تركزت على عنصري الثوريوم (Th) واليورانيوم (U)، وما ذلك إلا لوجودهما بنسبة عالية، وسهولة الحصول عليهما، والتعامل معهما مقارنة بالعناصر الأكتينية الأخرى. ففي حين نستطيع أن نحصل على أطنان من الثوريوم واليورانيوم، فإن ما نحصل عليه من البروتكتينيوم (Pa)، والنبتونيوم (Np)، والبلوتونيوم (Pu)، والأمركيوم (Am) يقدر بالجرامات، وتتناقص الكميات التي يمكن الحصول عليها من الكيوريوم (Cm) وما بعده لتقاس بالمليجرام، والميكروجرام ثم تقاس بعدد الذرات، وتزداد كثافة إشعاعها في الاتجاه نفسه.

وبالرغم من أن نظائر الأكتنيدات مشعة كلها، إلا أن عمر النصف لـ ($^{232}_{90}Th$ و $^{235}_{92}U$ و $^{238}_{92}U$) طويل بما يكفي وجودها في الطبيعة، وفي الواقع لا توجد مشاكل كبيرة ومستعصية في التعامل مع هذه النظائر الثلاث، إلا أن مخاطر الإشعاع تزداد مع البروتكتينيوم والأكتنيدات الأخرى، مما جعل البحوث في

خصائصها عالية التكلفة ومتعثرة، وفي الواقع ما زال كثير من المسائل البحثية لعناصر ما بعد اليورانيوم وخاصة العناصر التي تلي البلوتونيوم تنتظر الحل.

٥ – ٢ اكتشاف العناصر

يعد اليورانيوم أول العناصر الأكتينية المكتشفة، فقد اكتشفه م.هـ. كلابروث (M.H.Klaporth) في عام (1789)، ثم تلاه اكتشاف العالم ج.ج. برزليوس (J.J.Berzelius) في عام (1828) لعنصر الثوريوم، وكان هو أول من حضر المعدن بعملية اختزال رابع الكلوريد ($ThCl_4$) باستخدام البوتاسيوم:

$$ThCl_4 \xrightarrow{K} Th$$

وبهذا كان أول من وضع الطريقة الأساسية لتحضير اليورانيوم وباقي عناصر الأكتنيدات باختزالها للهيئة المعدنية سنة (1861)، واكتشف الأكتينيوم في عام (1899) دي بيرن ثم جيزيل في عام (1902) بطريقة مستقلة. وفي عام (1913) تم اكتشاف البروتكتينيوم ($^{234}_{91}Pa$)وهو آخر العناصر الأكتينية الموجودة بكميات معتبرة في الطبيعة، أما النظير ($^{231}_{91}Pa$) فتم اكتشافه في عام (1916).

إن التطور الرئيس في كيمياء الأكتنيدات قد تم بعد اكتشاف الانفلاق النووي في عام (1939)، وتحضير النبتونيوم (Np) والبلوتونيوم (Pu) في عام (1940)، وتم تحديد الجدول الدوري لعناصر ما بعد الأكتنيدات باكتشاف العنصر الذي عدده الذري (104) ويسمي بـ رذرفورديوم (Rf) الذي يشبه عنصر الهافنيوم (Hf) في خصائصه.

٥ – ٣ مصادر الأكتنيدات وخواصها الطبيعية

كما ذكر آنفاً فإن كل عناصر ما بعد الأكتينيوم عناصر مشعة، وأغلبها لا يوجد في الطبيعة، وفي الوقت الذي يوجد كل من عنصري الثوريوم واليورانيوم على هيئة مواد خام، فإن عناصر الأكتينيوم، والبروتكتينيوم، والنبتونيوم، والبلوتونيوم توجد في الطبيعة بكميات ضئيلة (يصعب فصلها وتزداد تكلفته) ليصبح اليوم تحضيرها معملياً أسهل الطرق للحصول عليها، وتجدر الإشارة إلى أن عنصر البلوتونيوم يوجد بكميات كبيرة في المفاعلات النووية لليورانيوم كناتج انحلال.

هناك تفاعلان نوويان يستخدمان في تحضير العناصر الأكتينية الجديدة هما:

(أ) التقاط النيترونات؛ ويتبع ذلك بث جسيمات بيتا (β)، وهذا يزيد العدد الذري بوحدة واحدة.

(ب) التقاط أنوية العناصر الخفيفة مثل الهيليوم والنيون، وهذا يزيد العدد الذري بعدة وحدات في خطوة واحدة.

ومثال للتفاعل (أ) هو:

$$^{239}_{94}\text{Pu} \rightarrow {}^{241}_{94}\text{Pu} \rightarrow {}^{245}_{96}\text{Cm} \rightarrow {}^{247}_{96}\text{Cm} \rightarrow {}^{251}_{98}\text{Cf} \rightarrow {}^{252}_{98}\text{Cf}$$

% (من الأصل) 100   30   10   1.5   0.7   0.3

فبعد التقاط 13 من النترونات يتحول أقل من (1%) من عنصر ($^{239}_{94}$Pu) إلى عنصر ($^{252}_{98}$Cf).

إن التقاط هذه النترونات يزيد من النسبة ما بين النترونات والبروتونات للنواة الواحدة للحد من تقليل الثبات، ويتغير من ثم النترون إلى بروتون مع بث لجسيمات بيتا وازدياد في العدد الذري بما يعادل وحدة واحدة:

$$^{242}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{243}_{94}Pu + \rightarrow ^{0}_{-1}n + ^{243}_{95}Am \qquad (1)$$

ومثال التفاعل (ب) كثير من الأكتنيدات مثـــل ($^{256}_{101}Md$ و $^{249}_{98}Cf$ و $^{249}_{97}Bk$ و $^{242}_{96}Cm$) يمكن تحضيرها بإدخال جسيمات ألفا، مثال:

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He \rightleftharpoons ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n \qquad (2)$$

أو بإدخال جسيمات أثقل من جسيمات ألفا، كما في تحضير العنصرين الأخيرين في التسلسل:

$$^{246}_{98}Cm + ^{12}_{6}C \rightleftharpoons ^{254}_{104}No + 4\,^{1}_{0}n \qquad (3)$$

$$^{252}_{98}Cf + ^{11}_{5}B \rightleftharpoons ^{257}_{103}Lw + 6\,^{1}_{0}n \qquad (4)$$

تعتمد سهولة التعامل المختبري والصناعي مع هذه المواد المشعة على كثافة الإشعاع من النظير، ومن نواتج التفكك (decay) التي تتجمـــع، ويقـــاس النشـــاط الإشعاعي هذا بعمر النصف، وهو مقياس لسرعة عملية التآكل أو التناقص. ويتحكم مقدار هذا النشاط الإشعاعي في المدى المسموح به لدراســـة خصـــائص النظيـــر الكيميائية.

يظهر الجدولان ٥-١، ٥-٤ بعض الخواص للعناصر والأيونات الأكتينية.

جدول ٥ – ١ بعض خواص الأكتنيدات الطبيعية

العنصر	الرمز	المصدر	عمر النصف
ثوريوم	Th	الطبيعة	10^{10} y
بروتكتينيوم	Pa	الطبيعة + مصادر الوقود المشع	34×10^{3} y
يورانيوم	U	الطبيعة	4.5×10^{9} y (U-238)
			7.1×10^{8} y (U-235)
نبتونيوم	Np	مصادر الوقود	2×10^{6} y
بلوتونيوم	Pu	مصادر الوقود	8.3 y (Pu-244)
أميركيوم	Am	مصادر الوقود	7950 y (Pu-243)
كيوريوم	Cm	التقاط النترون	8×10^{7} y (Cm-247)
بركليوم	Bk	التقاط النترون	1400 y (Bk-247)
كاليفورنيوم	Cf	التقاط النترون	360 y
أنيشتينيوم	Es	التقاط النترون	250 day
فيرميوم	Fm	التقاط النترون	4.5 day
مندليفيوم	Md	التقاط الأيونات	1.5 h
نوبليوم	No	التقاط الأيونات	3 s
لورنسيوم	Lw	التقاط الأيونات	8 s

٥ – ٤ الترتيب الإلكتروني وحالات الأكسدة

تبدأ عناصر الأكتنيدات بملء الغليف (5f) الذي يعادل في طاقته طاقة الغليف (6f)، كما أنه أكثر تعرضاً للمؤثرات (أي أقل حجباً) من الغليف (4f)، ونتيجة لذلك تكون كيمياء الأكسدة والاختزال لهذه العناصر أكثر تعقيداً لدرجة أن كيمياء محاليل بعض العناصر منها ما هي إلا خليط لعدة أعداد أكسدة، وتتضح أعـداد الأكسـدة المختلفة للعناصر الأكتينية في الجدول التالي:

جدول ٥ – ٢ أعداد الأكسدة للأكتنيدات

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am (2)	Cm	Bk (2)	Cf	Es	Fm	Md 2	No 2	Lw
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4*	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									
			8											

تفضل الإلكترونات الغليف (6d)، ويملأ قبل الغليف (5f)، ونتيجة لذلك فـإن عنصري الأكتينيوم والثوريوم لهما خواص كيميائية مطابقة لعنصـري اللانثيـوم والهافنيوم على التوالي، ويتضح من جدول (٥–٣) الترتيب الإلكتروني لعناصـر الأكتنيدات.

* الأعداد التي تحتها خط هي أعداد الأكسدة المستقرة.

جدول ٥ – ٣ التوزيع الإلكتروني لعناصر الأكتنيدات

العدد الذري	العنصر	الرمز	الترتيب الإلكتروني
89	أكتينيوم	Ac	$Rn\ 5f^{0}6d^{1}7s^{2}$
90	ثوريوم	Th	$Rn\ 5f^{0}6d^{2}7s^{2}$
91	بروتكتينيوم	Pa	$Rn\ 5f^{2}6d^{1}7s^{2}$
			or $Rn\ 5f^{1}6d^{2}7s^{2}$
92	يورانيوم	U	$Rn\ 5f^{3}6d^{1}7s^{2}$
93	نبتونيوم	Np	$Rn\ 5f^{4}6d^{1}7s^{2}$
94	بلوتونيوم	Pu	$Rn\ 5f^{6}6d^{1}7s^{2}$
95	أمركيوم	Am	$Rn\ 5f^{7}6d^{0}7s^{2}$
96	كيوريوم	Cm	$Rn\ 5f^{7}6d^{1}7s^{2}$
97	بيركليوم	Bk	$Rn\ 5f^{9}6d^{0}7s^{2}$
98	كاليفورنيوم	Cf	$Rn\ 5f^{10}6d^{0}7s^{2}$
99	اينشتينيوم	Es	$Rn\ 5f^{11}6d^{0}7s^{2}$
100	فيرميوم	Fm	$Rn\ 5f^{12}6d^{0}7s^{2}$
101	مانديليفيوم	Md	$Rn\ 5f^{13}6d^{0}7s^{2}$
102	نوبليوم	No	$Rn\ 5f^{14}6d^{0}7s^{2}$
103	لورنسيوم	Lw	$Rn\ 5f^{14}6d^{1}7s^{2}$

ويجدر بنا أن نذكر هنا أن عناصر الأكتنيدات في حالتها الذرية الغازية تفضل إلكتروناتها الغليف (5f) للحالة الإلكترونية المستقرة؛ وذلك بداية من عنصر البروتكتينيوم وما يليه، أما في الحالة الفلزية الصلبة فإن الإلكترونات تفضل الغليف (6d) وذلك حتى العنصر الذي عدده الذري (93) أي عنصر النبتونيوم، ويستدل

على هذه الحقيقة من التباين الواضح لأنصاف الأقطار بهذه العناصر (انظر جدول ٥-٤ أدناه) الذي تلاحظ فيه انكماشاً سريعاً في حجم العناصر، ويحدث ذلك عندما يملأ الغلاف الخارجي تدريجياً، وتتأثر الإلكترونات في هذا الغلاف بالجذب المتزايد نتيجة لازدياد الشحنة النووية، كما يلاحظ أيضا ازدياداً مفاجئاً لنصف القطر بعد عنصر النبتونيوم، ولابد أن يكون السبب هو التغير الذي يحدث للتوزيع الإلكتروني حيث يُفضل الغليف (5f) على الغليف (6d)، وهذا التغيير في التركيب الإلكتروني يزيد من نصف القطر لسببين هما:

جدول ٥ – ٤ أنصاف أقطار عناصر الأكتنيدات وأيوناتها بوحدة Å

العنصر	M^0	M^{3+}	M^{4+}	M^{5+}	M^{6+}
Ac	1.88	1.076	–	–	–
Th	1.80	–	0.984	–	–
Pa	1.63	–	0.944	0.90	–
U	1.56	1.005	0.929	0.88	0.83
Np	1.55	0.986	0.913	0.87	0.82
Pu	1.60	0.974	0.896	0.87	0.81
Am	1.74	0.962	0.888	0.86	0.80
Cm	1.75	0.946	0.866	–	–
Bk	–	0.935	0.870	–	–

أولاً: يحجب الغلاف الخارجي عن الشحنة النووية، وبالتالي يمنع انكماشها.

ثانياً: يقلل من عدد إلكترونات الغلاف الخارجي فتضعف الرابطة المعدنية.

الملاحظ أنه من عنصر البروتكتينيوم حتى عنصر النبتونيوم لا يتعدى الفرق في طاقة الغليف (6d) و (5f) طاقة الربط العادية، وبالتالي فإن الترتيب الإلكتروني يعتمد على الذرات المرتبطة مع العنصر، إلا أن إلكترونات العناصر بعد عنصر النبتونيوم تفضل الغليف (5f)؛ لذا يكون الترتيب الإلكتروني نصف الممتلئ (f^7) عند عنصر الكيوريوم (Cm)، والممتلئ كلياً (f^{14}) عند عنصر اللورنسيوم (Lw).

تتحدد المنافسة والمفاضلة ما بين الترتيبين الإلكترونيين ($5f^n\ 7s^2$) و ($5f^{n-1}\ 6d\ 7s^2$) بعامل الفرق في الطاقة بين المدارات (5f) و (6d)، ففي النصف الأول للشكل (١-٢) يحتاج الانتقال الإلكتروني لطاقة قليلة (قارن ذلك مع اللانثانيدات)، وبالتالي يزداد عدد الإلكترونات المشتركة في الارتباط ، أما النصف الثاني من عناصر السلسلة فهو شبيه بالترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات.

وهناك امتداد فراغي أكبر لمدارات (5f) بالنسبة لمدارات كل من (6s) و (6p) مقارنة بامتداد مدارات (4f) الفراغي ونسبته لمدارات (5s) و (5p)، ولهذا ينتج عن ذلك احتجاب مدارات (4f) مما يقلل فرصة اشتراك إلكتروناتها في الارتباط.
إن طاقة الغليفات (7s و 7p و 6d و 5f) لعناصر الأكتنيدات متقاربة لعدد كبير منها وخاصة ما بين العناصر (U – Am)، وما دامت هذه المدارات تأتلف فراغياً، فإن الروابط تستخدم بعض أو كل هذه المدارات مما يؤهل الأكتنيدات لتكوين المعقدات أكثر من عناصر اللانثانيدات، حيث يُفضل الارتباط الأيوني.

وكما ذُكر أعلاه، فإن إلكترونات الغليف (5f) ليست محجوبة بقدر كافٍ مقارنة بإلكترونات الغليف (4f)، وإذا أضفنا إلى ذلك حقيقة أن طاقة هذه الإلكترونات ($5f^n$) عالية فإن هذه الإلكترونات أكثر تأهيلاً للمشاركة في تكوين الروابط، وبالتالي فإن عناصر الأكتنيدات لها القدرة لتكوين أعداد أكسدة عالية كما يلاحظ ذلك في عناصر النبتونيوم، والبلوتونيوم، والأميركيوم (جدول ٥-٢).

وكلما زادت إلكترونات الغليف (5f) زاد الانكماش نتيجة إزدياد الشحنة النووية، وهو انكماش شبيه بالانكماش اللانثاني، هذا الانكماش يزيد من تأثير حجب

الغليف (5f) عن الأثر الخارجي، ويزيد من الفرق في الطاقة ما بين مـــدارات (5f) في الارتباط، وبالتالي تحديد أعداد الأكسدة، وتثبيت عدد الأكســـدة (+3) بالنســـبة للعناصر الثقيلة في السلسلة (انظر الجدول ٥-٢).

وبالنسبة لحالات الأكسدة لمحاليل هذه العناصر فإنها مرتبطة بالظروف التي ذكرت أعلاه، وعموماً فإن أعداد الأكسدة الثابتة في المحاليل هي:

عدد الأكسدة	العنصر
3+	Ac
4+	Th
5+	Pa
6+	U

ويمكن اختزال أيون اليورانيوم السداسي (U^{6+}) إلى الأيون الرباعي (U^{4+}) في المحلول، أما الأيون الثلاثي (U^{3+}) فمختزل قوي، ويتأكســـد بالمـــاء منتجـــاً غـــاز الهيدروجين، وبخصوص أيون (Np^{7+}) فإنه مؤكسد قوي خاصـــة فـــي المحاليـــل الحمضية. وأكثر أعداد الأكسدة ثباتاً هو (Np^{5+})، ومقارنة باليورانيوم (+3) فإن أيون (Np^{3+}) أقل مقدرة على الاختزال حيث لا يتأكسد بالماء.

وبالنسبة للعناصر الثقيلة في السلسلة فيلاحظ ثبات أعداد الأكســـدة الصـــغرى، ويشار هنا إلى أن الأيون (Pu^{8+}) الذي له الترتيب الإلكتروني (f^0) كما في أيونـــات (Ac^{3+} و Th^{4+} و Pa^{5+} و U^6 و Np^{7+}) لم يعرف بعد، أما أيون (Pu^{7+}) فهو مؤكسد أقوى من أيون (Np^{7+})، ومن السهل اختزال أيون (Pu^{6+})، أما عددا الأكسدة لأيوني (Pu^{3+}) و (Pu^{4+}) فغير ثابتين، ويعد أيون (Pu^{3+}) مادة مختزلة.

وبالنسبة لعنصر الأمركيوم (Am) فإن أيون (Am^{6+}) هو أعلى عدد أكســـدة محتمل، وهو مؤكسد قوي وأيون (Am^{3+}) هو الأكثر ثباتاً، وعند هذا العنصر تتضح

الظاهرة الناتجة من حجب الغليف (f)، وتتضح أكثر عند عنصر الكيوريوم، حيث إن عدد الأكسدة (Cm^{3+}) هو الأكثر ثباتاً، وله الترتيب الإلكتروني المستقر (f^7) أما (Cm^{3+}) فهو مؤكسد قوي.

وكما ذكر آنفاً يزداد استقرار، وثبات أعداد الأكسدة الصغرى كلما زاد العدد الذري، ويشار هنا إلى أن الثبات النسبي لأيون (Bk^{4+}) يرجع إلى ثبات الترتيب الإلكتروني (f^7)، كما أن الترتيب الإلكتروني (f^{14}) يجعل من الأيون (No^{2+}) أيوناً ثابتاً، وبالتالي يمكن اعتباره قلوياً أرضياً (alkali earth) أكثر من كونه أكتينيا.

أما عنصر اللورنسيوم (Lw) فإن عدد الأكسدة لأيون (Lw^{3+}) هو الأكثر ثباتاً، وله الترتيب الإلكتروني (f^{14}).

٥ – ٥ معقدات الأكتنيدات Actinides Complexes

يمكننا تصنيف المعقدات الأكتنيدية لإنواع أربعة هي:

٥ – ٥ – ١ معقدات التميؤ Hydrolyzed Complexes

تكون الأيونات (M^{2+} , M^{3+}, M^{4+}, MO_2^{+} , MO_2^{2+}) الموجودة في محاليل الأكتنيدات المائية لحالات الأكسدة من (+2) إلى (+6) كلها حمضية الخواص متقبلة للإلكترونات (Electron Acceptors)، ومن أمثلتها:

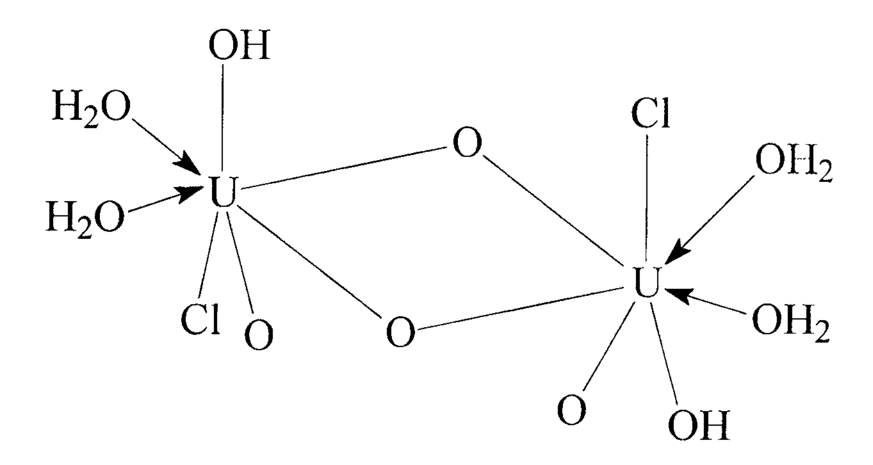
$$Pu^{3+} + H_2O \rightleftharpoons PuOH^{2+} + H^{+} \qquad (5)$$

$$Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + 2H^{+} \qquad (6)$$

كما يمكن تحضير الهيدروكسيدات الأكسيدية مثل:

$(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ و UO_2OH^{+} و $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ و $(UO_2)_3(OH)_5^{+}$

ويوضح الرسم أدناه بنية المركب $(UO_2)_2(OH)_2\ Cl_2(H_2O)_4$



بنية المركب $(UO_2)_2(OH)_2\ Cl_2(H_2O)_4$

٥ ـ ٥ ـ ٢ معقدات الهاليدات Halides Complexes

يمكن تمثيل الاتزان ما بين الأيونات الهاليدية والأيونات الأكتنيدية بالمعادلات التالية:

$$M^{4+} + n\,HF \rightleftharpoons MF_n^{4-n} + n\,H^+ \qquad (7)$$

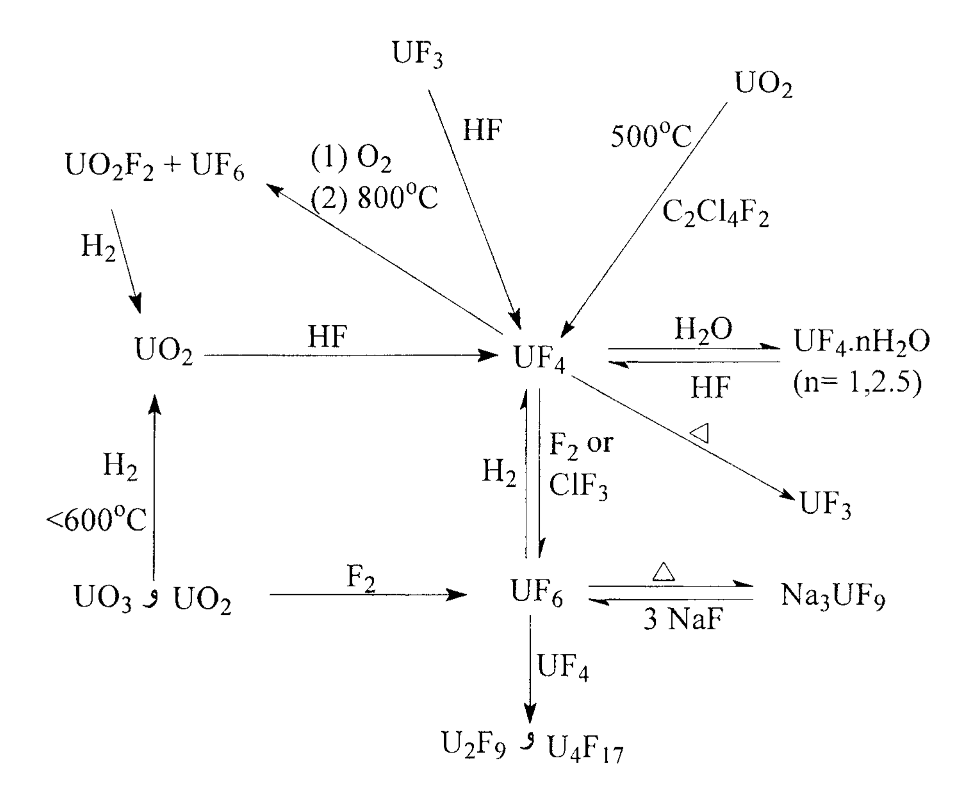
$$MF_n^{5-n} + HF \rightleftharpoons MF_n^{4-n} + n\,H^+ \qquad (8)$$

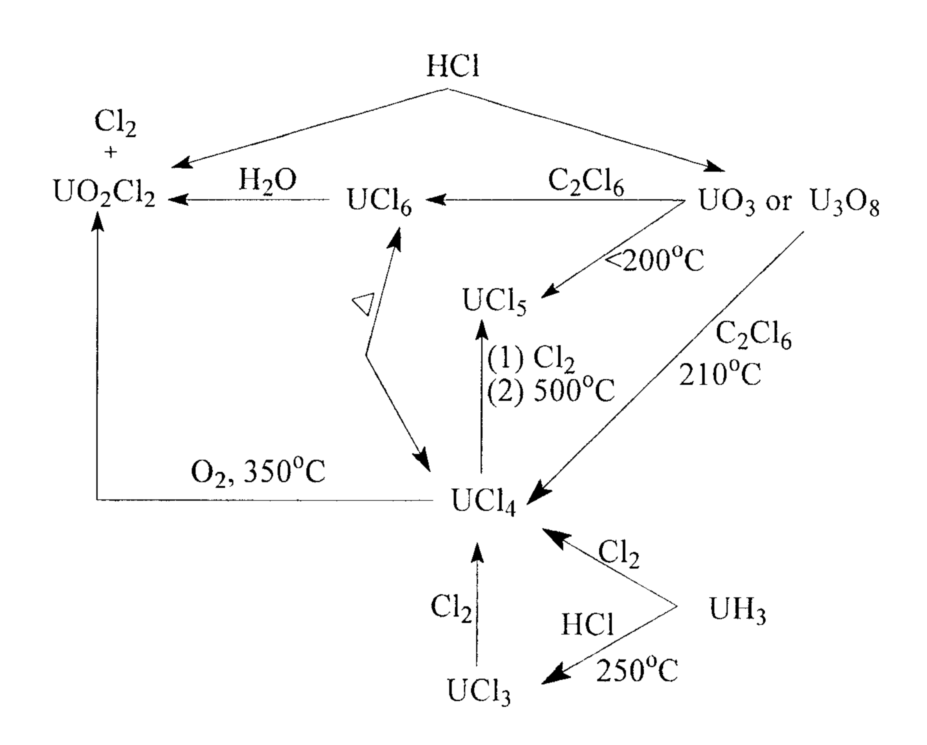
وفي الواقع فإن كل أيونات الأكتنيدات تكوِّن معقدات ثابتة ومستقرة مع أيونات الفلوريد في المحاليل المائية بالرغم من الفروقات في القوة الحمضية لأيونات الأكتنيدات. وقوة الارتباط مع الأيون (F^-) يمكن ترتيبها كالآتي:

$M^{4+} > MO_2^{2+} > MO_2^{+}$

تجدر الإشارة هنا إلى أن الفلوريدات البسـيطة مثـل (MF_4 و MF_3) قليلـة الذوبان نسبياً في الماء، في حين أن فلوريدات الأكتنيـدات الأوكسـيدية (actinyls) مثل $(UO_2)_2F_2$ عالية الذوبان في الماء، وكذلك كل الهاليدات الأخرى لكل حـالات الأكسدة.

وتوضح المعادلات البيانية أدناه طرق تحضير بعض هاليدات اليورانيوم.


UF3
UO2
HF
500°C
UO2F2 + UF6
(1) O2
(2) 800°C
C2Cl4F2
H2
UO2
HF
UF4
H2O
UF4.nH2O
HF
(n= 1,2.5)
F2 or
H2
ClF3
UF3
H2
<600°C
UO3 و UO2
F2
UF6
Na3UF9
3 NaF
UF4
U2F9 و U4F17

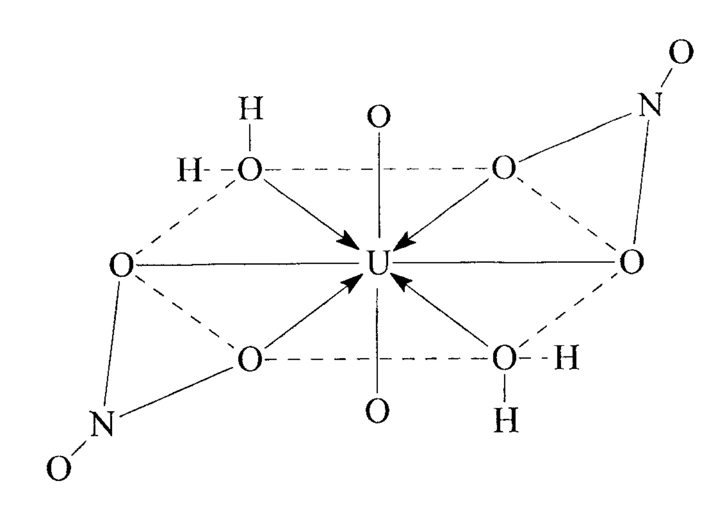

HCl
Cl2
+
UO2Cl2
H2O
UCl6
C2Cl6
UO3 or U3O8
<200°C
UCl5
C2Cl6
(1) Cl2
(2) 500°C
210°C
O2, 350°C
UCl4
Cl2
Cl2
HCl
UH3
250°C
UCl3

٥ – ٥ – ٣ معقدات محتوية على الأكسجين و (أو) النيتروجين

من ضمن هذه المعقدات التي ترتبط فيها الذرة المركزية مع الليجاند بذرة الأوكسجين نجد أن الهيدروكسيدات والمعقدات المائية* أكثر شيوعاً، كما أن أيون البيروكسيد (O_2^{2-}) يكوِّن معقدات مع أيونات الأكتنيدات، حيث يرتبط الأيون كجسر من خلال الذرتين ، ومن الأمثلة المعروفة:

$UO_4 . 4H_2O$

الذي يمكن تحضيره من محلول حمضي (pH = 2) لملح U(V1) باستخدام (H_2O_2)، وترتبط كل الأيونات غير العضوية (PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-) بذرات الأكسجين (انظر الرسم) بالذرة الأكتينية المركزية، وتختلف قوة الارتباط، فالأيون (M^{4+}) يكوِّن معقدات مستقرة مع الأنيون (SO_4^{2-}) في حين أن معقدات الأيونات (M^{3+}) و (MO_2^{2+}) أقل استقراراً. ويمكن القول إن كل الأيونات تكوِّن معقدات مستقرة وثابتة كلما نقص نصف القطر. وتكون أيونات العناصر الأكتنيدية التي في وسط السلسلة، وفي حالة الأكسدة (+3) معقدات كبريتية ذات ثبات متساوٍ.

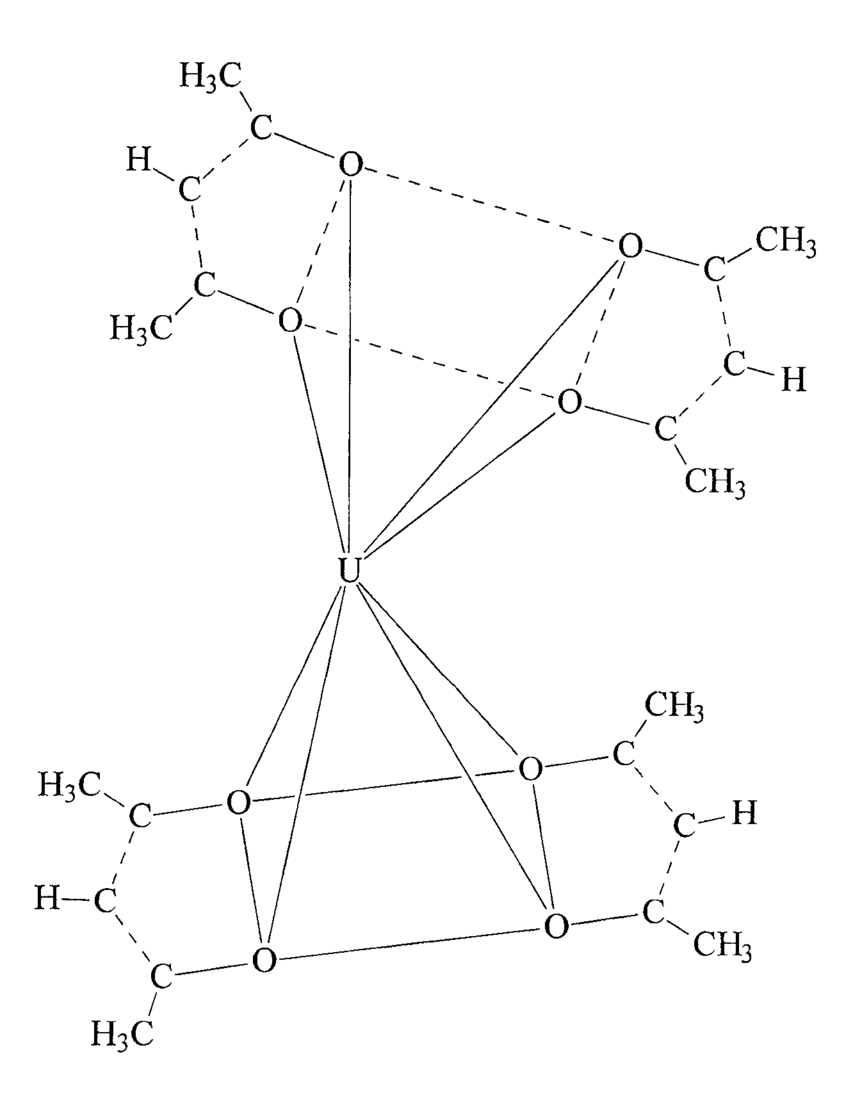


بنية نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2 . 2H_2O$

---

* لمزيد من التفصيل انظر كتابنا: "المدخل إلى كيمياء المحاليل اللامائية".

أما الأيون القاعدي (CO_3^{2-}) فيرتبط من خلال ذرتين من الأكسجين (ثنـــائي المخالــــب) كمــــا فــــي المعقـــدات $[MO_2(CO_3)_3]^{4-}$ و $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ و $U[(CH_3)_2(C_3HO_2)]_4^{2-}$ (الشكل أدناه).



أما الليجاند الذي يتم ارتباطه بذرة النيتروجين فيصعب عليه أن يحل محـــل جزيئات الماء المرتبطة مع أيون الأكتنيدات، والجذب ما بين ذرة النتروجين وأيون

الأكتنيد جذب ضعيف، ويضاف إلى ذلك أن النتروجين قاعدة قوية لدرجة أنه يرتبط بذرة الهيدروجين في جزيء الماء بدلاً من أيون الأكتنيد، وهذا يحدث مثلاً عند إضافة النشادر أو الأمينات. إلا أن ليجاند مثل: (SCN^- أو N_3^-) ضعيفا القاعدة يكوّنان معقدات مع أيونات الأكتنيدات، مثل (UO_2^{2+}). وتجدر الإشارة هنا إلى إمكانية ارتباط الليجاند (SCN^-) من خلال ذرة الكبريت، وبرهنت الدراسات أن الارتباط مع أيون الأكتنيدات واللانثانيدات يحدث مع ذرة النتروجين، وهي في الواقع معقدات أقل ثباتاً من الكربوكسيلات كما يتضح من جدول (٥-٦).

ويفضل الليجاند (PO_4^{3-}) الارتباط كجسر مع أيونات الأكتنيدات، ومن الأمثلة:

$U(HPO_4)_2.6H_2O$, $U(HPO_4)_2.H_3PO_4.H_2O$, $(UO_2)_3(PO_4)_2.6H_2O$, $UO_2HPO_4 . 4H_2O$

أما ليجاند الكربوكسيلات فله انجذاب قوي نحو أيون الأكتنيدات، وهذا جلي من الجدول (٥-٥) الذي يوضح ثبات بعض هذه المعقدات.

جدول ٥ - ٥ ثبات معقدات الكربوكسيلات الأكتينية في وسط البيركلورات بالمقارنة لقاعدية الليجاند a عند (20 أو 25°C)

M^{2+}	I	Log k_n			Log k (H)
n →		1	2	3	
الخلات					
Pu^{3+}	2	2.02	1.32		4.80
Am^{3+}	0.5	1.99	1.28		
	2[b]	1.96	1.28		4.80

M^{2+}	I	log k_n			log k (H)
n →		1	2	3	
الخلات					
Cm^{3+}	0.5	2.06	1.04		
	2[b]	2.03			
Bk^{3+}	2[b]	2.05			
Cf^{3+}	2[b]	2.12			
UO_2^{2+}	1	2.38	1.98	1.98	4.59
NpO_2^{2+}	1	2.31	1.92	1.77	4.61
PuO_2^{2+}	1	2.05	1.49	1.42	4.63
	0.1[b]	2.031	1.49		
البربونات					
UO_2^{2+}	1	2.53	2.15	1.64	
NpO_2^{2+}	1	2.44	2.02	2.04	4.72
الخلات أحادية الكلور					
UO_2^{2+}	1	1.44	0.85	0.51	2.66
NpO_2^{2+}	1	1.33	0.77		2.66
PuO_2^{2+}	1	1.16	0.45		
الجليكولايت					
Am^{3+}	0.5	2.82	2.04		
Cm^{3+}	0.5	2.85	1.90		
UO_2^{2+}	1	2.42	1.54	1.24	3.60
PuO_2^{2+}	1	2.16	1.29	0.82	3.63
	0.1[b]	2.43	1.36		3.65

M^{2+}	I*	log k_n			log k (H)
n →		1	2	3	
Oxalate					
Am^{3+}	0.5[b]	4.82	3.78		
	1	4.63	3.72	2.80	3.54
Cm^{3+}	0.5[b]	4.80	3.82		
Th^{4+}	1[b]	8.23	8.54	6.00	
Np^{4+}	1[b]	7.47	6.22	5.68	
UO_2^{2+}	1	4.63	4.05	3.31	

a) قدرت قاعدية الليجاند أثناء عملية تعيين k_n.

b) أجريت عند 25°C بينما البقية عند 20°C.

جدول ٥ – ٦ ثبات معقدات الثيوسيانيت في الوسط المائي عند 25°C

M^{2+}	I*	Log k_n		
		1	2	3
Pu^{3+}	1	0.46	0.29	
Am^{3+}	1	0.50	0.34	
Cm^{3+}	1	0.43	0.41	
Cf^{3+}	1	0.48		
Th^{4+}	1	1.08		
U^{4+}	1	1.49	0.62	
UO_2^{2+}	1	0.75	-0.03	0.5

I* القوة الأيونية (Ionic Strength).

٥ – ٥ – ٤ معقدات مكونة من كاتيون الأكتنيل وكاتيونات أخرى

يكوِّن أيون الأكتنيل (Actinly) معقدات مع عدة كاتيونــات أخــرى، ولهــا التركيبة التالية ($M'O_2^+, MO^{3+}$ و $M'O_2^+, M''O_2^{2+}$) حيث: ($M' = U, Np; M = U$ ، $M^{3+} = Cr, Rh$) ويوضح الجدول أدناه ثبات هذه المعقدات:

جدول ٥ – ٧ ثبات معقدات الأكتينيل (V) مع كاتيونات أخرى

التفاعل	I*	Log k
$UO_2^+ + UO_2^{2+} \rightleftharpoons UO_2^+ . UO_2^{2+}$	2	1.20
$NpO_2^+ + UO_2^{2+} \rightleftharpoons NpO_2^+ . UO_2^{2+}$	3	0.15
$NpO_2^+ + Cr^{3+} \rightleftharpoons NpO_2^+ . Cr^{3+}$	8	0.42
$NpO_2^+ + Rh^{3+} \rightleftharpoons NpO_2^+ . Rh^{3+}$	8	0.52

وبفرض أنه في هذه المعقدات يحل الأيون ($M'O_2^+$) محل جزيء الماء فــي غلاف التميه للأيون (O_2^{2+} أو M^{3+}) (مرتبطاً بواحدة من ذرات الأكسجين، وهي في الواقع معقدات غير ثابتة)، ويعتقد أن تكوين مثل هذه المعقدات ظاهرة عامة فــي تفاعلات الأكسدة والاختزال.

* I = القوة الأيونية (Ionic Strength).

٥ ـ ٦ العوامل المؤثرة في تكوين معقدات الأكتنيدات في الوسط المائي

مما سبق تُلاحظ الملامح التالية على معقدات الأكتنيدات:

أولاً: تكوين معقدات ثابتة مع أيون الفلوريد، ومع عدة عوامل من الليجاند المرتبطة بالأكسجين، في حين أن معقدات الهالوجينات الثقيلة ضعيفة، وغير مستقرة، وكذلك تلك المرتبطة بذرتي الكبريت والنتروجين.

ثانياً: تزداد قوة وثبات المعقد بالترتيب:

$$MO_2^{+} < M^{3+} \sim MO_2^{2+} < M^{4+}$$

أي تزداد مع ازدياد الشحنة المؤثرة للأيون المتقبل، أما الأيونات المتعادلة الشحنة فإن ثبات معقداتها يزداد مع نقصان نصف القطر، وذلك في بداية السلسلة، وتصبح القاعدة متذبذبة للعناصر الثقيلة.

ثالثاً: تتكون هذه المعقدات بحصول تفاعلات ماصة للحرارة.

هذه الملامح تتميز بها الأيونات المعدنية، وتتميز بها على الأخص الأيونات المتقبلة التي تصنف تحت المجموعة أو النوع (أ) القوية. وفي المقابل تصنف المجموعة أو النوع (ب) باللينة، وتتميز بميزات معاكسة.

هذان النوعان من المتقبلات تعرفنا على خواصهما بناء على أساس ترتيب مقدرتها على جذب الأنيونات كما هو موضح في جدول ٥ـ٨ أدناه.

جدول ٥-٨ ترتيب الجذب المميز للأيونات المتقبلة للنوعين (أ) القوية و (ب) اللينة

المجموعة المانحة	حالة الأكسدة	النوع (أ)	النوع (ب)
7 B	I	F >> CI > Br > I	F << CI < Br < I
6 B	II	O >> S > Se > Te	O << S > Se = Te
5 B	III	N >> P > As > Pb	N << P > As > Sb

من خواص النوع (أ) أي الأيونات المتقبلة القوية - أن الارتباط الإلكتروستاتيكي عامل جد مهم في تكوين المعقد، إلا أنه للنوع (ب)- الذي يتميز بخواص عكسية للنوع (أ)- لا يمكن أن يكون هذا العامل مهماً، بل إن تكوين الرابطة التساهمية هو العامل المهم. ومن أجل تكوين هذه الرابطة التساهمية لابد أن يتميز أيون الفلز المتقبل بخاصيتين هما:

(أ) امتلاء الغليف (d).

(ب) مقدرة عالية على استقطابها.

هاتان الخاصيتان تتميز بهما عناصر النحاس، والفضة، والذهب (Cu, Ag, Au) التي لها الترتيب الإلكتروني (d^{10})، أما الزئبق (Hg)، والبلاتين (Pt) فينتميان للنوع (ب) في كل حالاتها التأكسدية. أما النوع (أ) فتفتقد أيوناته لهاتين الخاصيتين، وبمعنى آخر لا تقبل الاستقطاب، والغليف (d) غير ممتلئ.

وبالنسبة للأكتنيدات فإن قيمة استقطابيتها تعادل تلك التي تتميز بها أيونات النوع (ب)، وهذا ينطبق على اللانثانيدات، وفي الجانب الآخر فإن مدارات (d) بها تكون فارغة أو شبه فارغة، وهذا يعني أنها تفتقد مدارات لها طاقة منافسة لطاقة

مدارات الليجاند، وبالتالي غير مهيأة لتكوين روابط تساهمية؛ لذلك تظهر خاصية النوع (أ) القوية.

٥ – ٧ الخواص الطبيعية للأكتنيدات

تمتاز العناصر الأكتينية بمجموعة من الخواص الطبيعية التي تميزها عن العناصر الأخرى، من هذه الخواص الصفة اللونية والطيفية لأيونات العناصر الأكتينية بحالات أكسدة مختلفة، يلي ذلك ما تمتاز به أيونات العناصر من خواص مغناطيسية، ثم لمحة موجزة عن طيف الموسبور (Mössbauer Resonance Spectroscopy)، فإيجاز لطيف الأكتنيدات.

٥ – ٨ الخواص المغناطيسية Magnetic Properties

مقارنة بمجموعة عناصر (3d) الانتقالية و(4f) اللانثانية فإن الخواص المغناطيسية للأكتنيدات ليست واضحة المعالم، ففي حالة العناصر الانتقالية يحدث إلغاء للاندماج المغزلي المداري، وبالتالي يمكن وصف المغزل في الحالة المستقرة بالعدد الكمي (s) وحده، أما في حالة عناصر (4f) فإن إلكتروناتها المتمركزة تساهم لحد بسيط في الروابط وتكاد لا تتغير بتكوين المركبات أو السبائك، أما إلكترونات الغليف (5f) (لعناصر الأكتنيدات) فهي أقل تمركزاً قرب النواة، وأقل احتجاباً واحتماء من الأثر الخارجي فهي بامتدادها الفراغي تساهم في الارتباط أكثر من إلكترونات الغليف (4f)، وهناك أهمية قصوى للتهجين ما بين مدارات (5f – 6d) ومدارات (5f – 7s).

إن ثابت الاندماج المغزلي المداري في عناصر الأكتنيدات يعادل ضعف الثابت لعناصر اللانثانيدات، ويتراوح ما بين ($2 \times 10^3\ cm^{-1}$) و($3 \times 10^3\ cm^{-1}$) أي إن هذا الاندماج أقوى في حالة الأكتنيدات، ولعل التهجين من النوع (5f – 6d) هو السبب الرئيس لمغناطيسية هذه العناصر، ويمكن تصنيف ثلاث حالات مختلفة:

أ – الحالة الأولى

يكون العنصر أشبه بالعنصر الانتقالي وتغلب عليه صفة وخواص مدارات (6d)، وتقع مدارات (5f) في مستوى طاقي أعلى، وكما يبين الجدول (٥ – ٩) فإن المغناطيسية عالية تزداد مع ازدياد درجة الحرارة.

ب – الحالة الثانية

يلعب الانتقال الإلكتروني من النوع (5f – 6d) دوراً مهماً في قيمة المغناطيسية، وهذا يتضح في كل من عناصر البروتكتينيوم، واليورانيوم، والنبتونيوم، والبلوتونيوم كما في جدول (٥–٩) الذي يوضح القيم العالية للمغناطيسية.

جـ – الحالة الثالثة

يبدأ من عنصر الأميركيوم تمركز مدارات (5f)، وتميل العناصر لحالة الأكسدة الثلاثية (خاصة لعناصر الأميركيوم والكيوريوم والبيركليوم) فتصبح مثلاً قيمة البارامغناطيسية عالية للأميركيوم، وهي المقابلة للترتيب الإلكتروني ($5f^6$)، أما قيمة البارامغناطيسية للكيوريوم (Cm)، والبيركليوم (Bk) فتقابل الترتيب الإلكتروني ($5f^7$) و ($5f^6$) على الترتيب.

جدول ٥ – ٩ المغناطيسية المولازية لبعض عناصر الأكتنيدات

العنصر	البنية	الترتيب الإلكتروني للذرة الحرة	درجة الحرارة بوحدة K	المغناطيسية المولازية ($emu.mol^{-1}$)
α-Th	FCC*	$6d^2\ 7s^2$	300	93×10^{-6}
α -Pa	Tetra-gonal	$5f\ 6d^2\ 7s^2$	300	270×10^{-6}
α -U	Ortho-rhombic	$5f\ 6d^3\ 7s^2$	300	387×10^{-6}
α-Np	Ortho-rhombic	$5f^4\ 6d\ 7s^2$	300	557×10^{-6}
α -Pu	Mono- clinic	$5f^6\ 7s^2$	300	514×10^{-6}
Am	Dhcp**	$5f^7\ 7s^2$	300	675×10^{-6}

* face centered cubic
** Double Hexagonal Close – Packing

٥ – ٩ الخواص اللونية والطيفية

إن أكثر ما يميز محاليل الأكتنيدات ألوانها الساطعة بسبب امتصاصها الانتقائي للضوء المرئي، وقد لفتت تلك الخاصية اهتمام الباحثين، وبشكل عام فإن محاليل أيونات هذه العناصر لها شرائط امتصاصات طيفية عديدة في مناطق طيف فوق البنفسجي، والمرئي، وتحت الحمراء، وتعزى هذه الشرائط الامتصاصية للانتقالات الإلكترونية؛ وهي من أنواع ثلاثة:

النوع الأول

انتقال إلكتروني بين مستويين في مدارات (f) – أي انتقال في غلاف إلكتروني داخلي– وهذه لا تتأثر بمؤثرات محيطة، وبالتالي فإن الشرائط الطيفية حادة (Sharp)، وتظهر هذه الشرائط في مناطق الطيف فوق البنفسجي والمرئي وتحت الحمراء.

يزداد عدد المستويات الطاقية في مدارات (5f) بسبب الاندماج المغزلي المداري، وبالتالي يزداد عدد هذه الشرائط الطيفية.

النوع الثاني

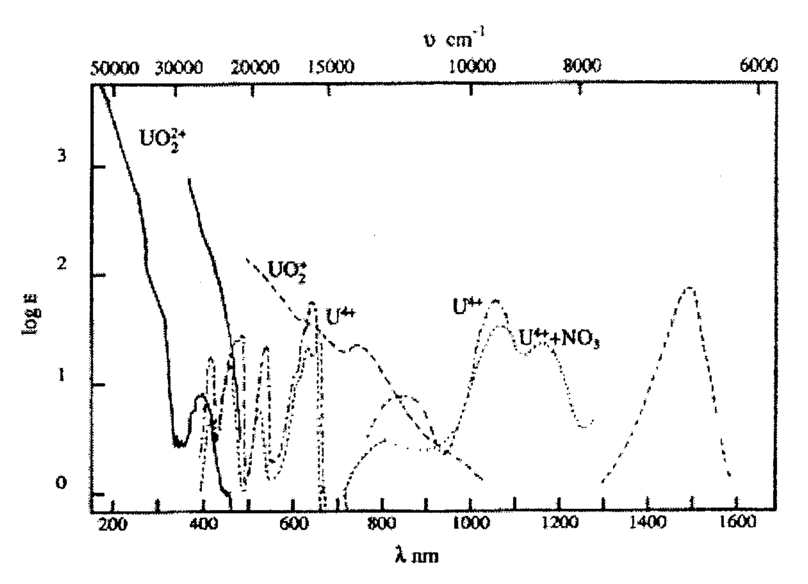
انتقال إلكتروني ما بين مدارات (5f) و(6d) أي ($5f \rightarrow 6d$) وحيث إن مدارات (6d) تتأثر بالمؤثرات المحيطة (أي الليجاند) فإن الشرائط الطيفية عريضة (broad)، وما دام الفرق في الطاقة ما بين الغليف (5f) والغليف (6d) كبيراً فإن الامتصاص يحدث في منطقة طيف فوق البنفسجي.

النوع الثالث

انتقال إلكترون من مدارات (5f) إلى مدارات الليجاند، وهنا تلعب البنية الإلكترونية دوراً مهماً في هذا الانتقال، كما أنه يتأثر بالعوامل المحيطة، وبالتالي تظهر هذه الشرائط عريضة في منطقة تعتمد على نوع الليجاند، وفي الغالب تظهر في منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية وإن كانت تمتد أحياناً لمنطقة الطيف المرئي- وتسمى بشرائط الانتقال الإلكتروني (Electron Transfer Bands)، أو إنتقال الشحنة (Charge Transfer)- وتتميز هذه الشرائط بكثافتها، وتعزى الألوان الباهية بمحاليل العناصر الإكتينية لهذا النوع من الانتقالات الإلكترونية، فمثلاً لا يحدث الانتقال الإلكتروني من النوع ($5f \rightarrow 5f$) ولا من النوع ($5f \rightarrow 6d$) في محاليل الأيونات ذات البنية الإلكترونية ($5f^0$) وهي (Np^{7+} و U^{6+} و Pa^{5+} و Th^{4+} و Ac^{3+}) ولذا فإن الامتصاص الذي يحدث في منطقتي طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئي يعزى للنوع الثالث من الانتقالات، ويحدث هذا النوع من الانتقال ما بين ذرة الأكسجين وذرة اليورانيوم في الأيون (UO_2^{2+})، ويتم بالقرب من منطقة الطيف المرئي ليعطي اللون الأصفر الذي يميز مركبات هذا الأيون، كما أن اللون الأخضر لمحاليل الأيون (Np^{7+}) يعزى لانتقال الشحنة الذي تظهر شرائحه الطيفية عند (410 nm) و (625 nm).

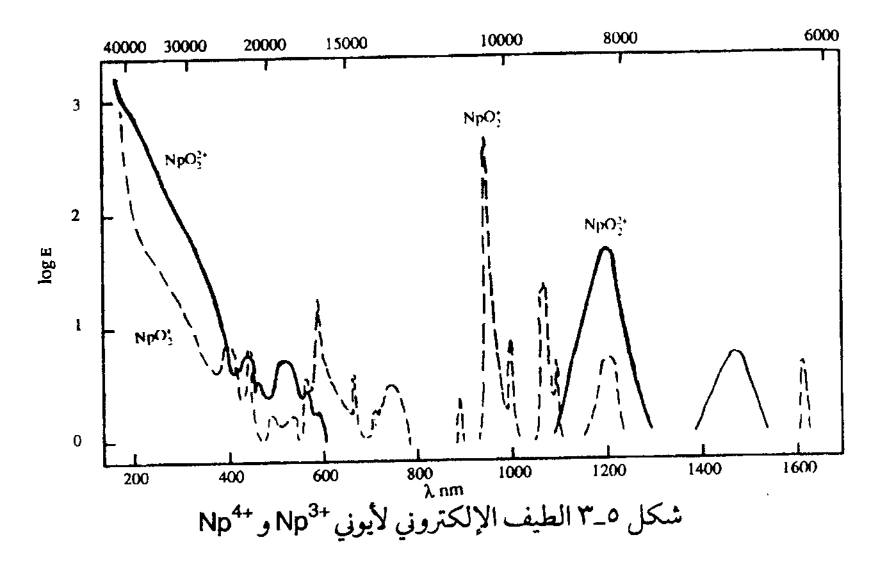
أما طيف محاليل الأيونات (Pa^{4+}, U^{5+}, Np^{6+}, Pu^{7+}) ذات البنية الإلكترونية ($5f^1$) فيحتمل فيها الانتقال الإلكتروني من النوع ($5f \rightarrow 5f$) و ($5f \rightarrow 6d$) وعليه تظهر شرائط طيفية جديدة لا تلاحظ في الأيونات ذات الترتيب ($5f^0$) فيظهر شريط جديد عند منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء يعزى للانتقال من النوع ($5f \rightarrow 5f$).

وتزداد صورة الطيف للأيونات(U^{4+}, Np^{5+}, Pu^{6+}) ذات البنيـــة الإلكترونيـــة ($5f^2$) تعقيداً، وهو انعكاس للأعداد المتزايدة للمستويات الطاقية، ويدل علـــى ذلـــك شكل (٥-٢).



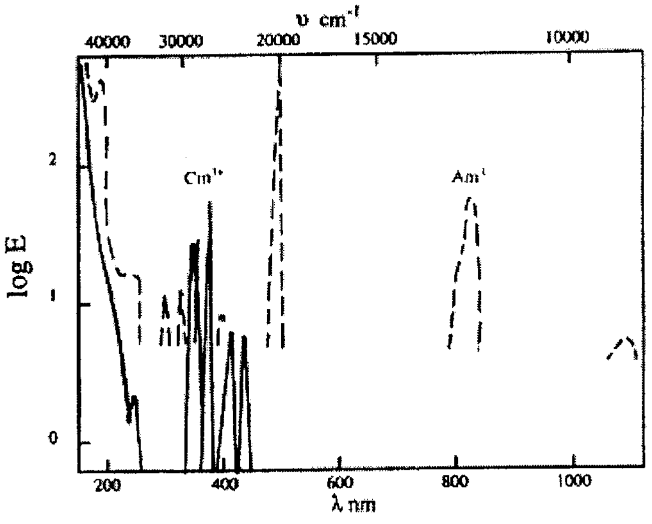
شكل ٥-٢ الطيف الإلكتروني للبنية الإلكترونية $5f^2$.

وبازدياد عدد إلكترونات مدارات (f) تزداد الصورة تعقيداً كما يتضـــح مـــن العلاقة البيانية (٥-٣) التي تمثل طيف الأيونـــات المميهـــة (Np^{3+} و Np^{4+})، وهـــي صورة مماثلة لطيف الأيونات ذات البنية الإلكترونية ($5f^3$) و ($5f^4$) مثـــل أيونـــات (U^{3+}, Np^{4+}, Pu^{5+}, Am^{6+})، وأيونات (Np^{3+}, Pu^{4+}, Am^{5+}) على الترتيب.



شكل ٥ـ٣ الطيف الإلكتروني لأيوني Np^{3+} و Np^{4+}

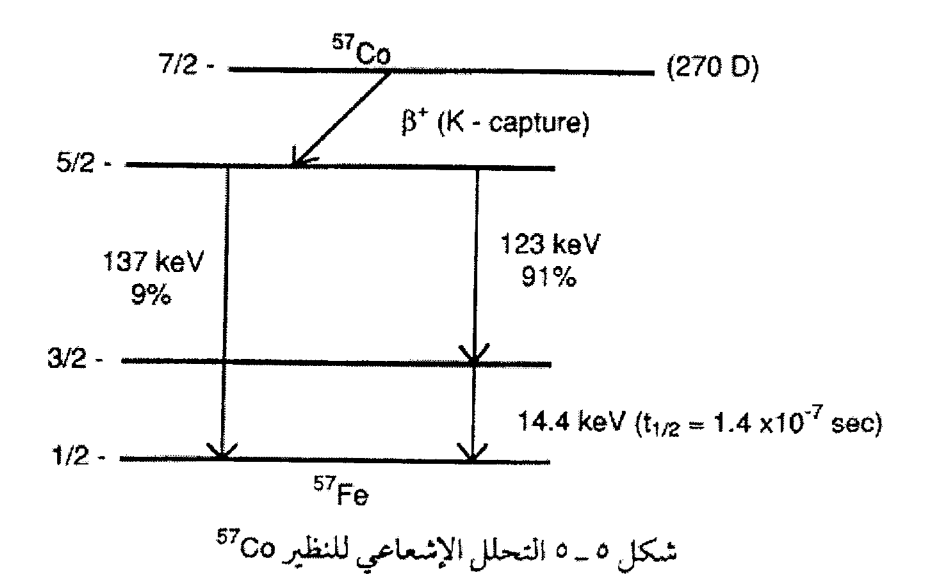
وكلما ازدادت أعداد الإلكترونات بمدارات (5f) قل الأثر الخارجي على الانتقال الإلكتروني من النوع (5f→ 5f)، وزادت حدة شرائط الامتصاص، أي أصبحت شبيهة بطيف اللانثانيدات، ومثال ذلك طيف أيونى [$Cm^{3+}(5f^7)$ و$Am^{3+}(5f^6)$] كما يتضح في العلاقة البيانية (٥-٤).



شكل ٥-٤ الطيف الكتروني لأيوني Cm^{3+} و Am^{4+}.

٥ – ١٠ طيف الموسبور Mössbauer Spectroscopy

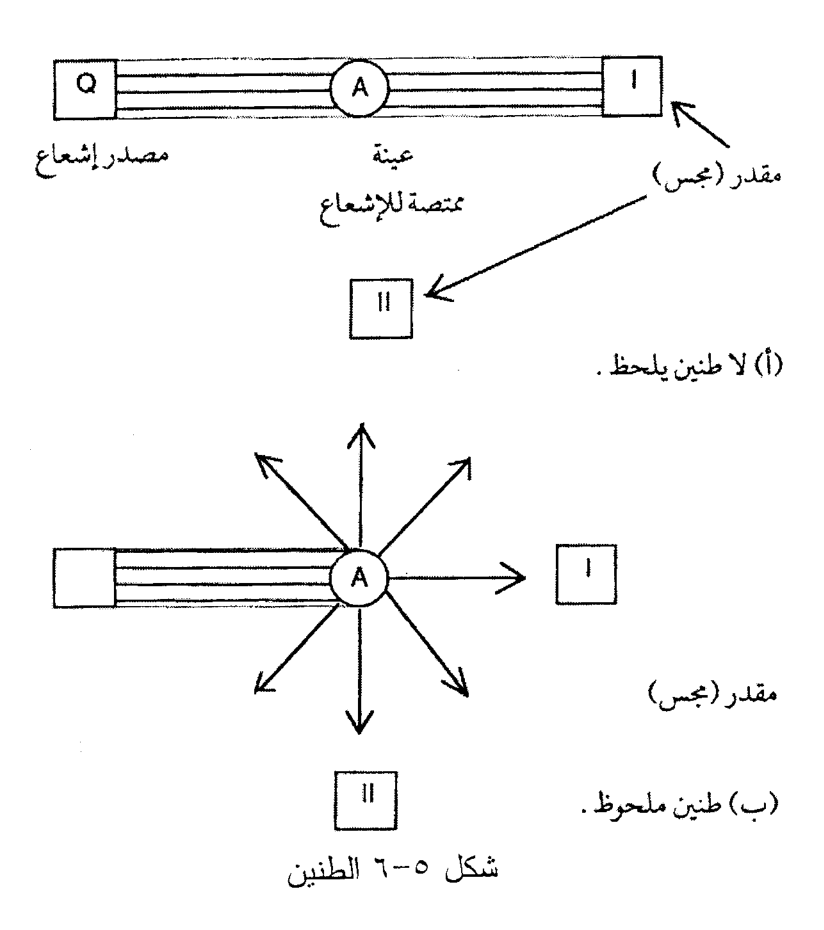
اكتشف هذا النوع من الطيف رودولف موسبور في عام (1957) وسمي الأثر الموسبوري أو طيف الموسبور، وبالرغم من أن الأثر قد عُرف لثلث العناصر إلا أن عنصري الحديد والقصدير كانا العنصرين الأساسيين للأبحاث الكيميائية. هـذا الطيف هو نوع من أطياف الطنين النووي، فبالنسبة للحديد فإن الأثر الموسـبوري يعتمد على حقيقة أن نواة النظير (^{57}Fe) المتكونة من تحلل (^{57}Co) الإشعاعي لهـا حالة ومستوى مثار عند (14.4 kev) أعلى من المستوى المستقر للنواة، وهذا يقـود لشريط امتصاص حاد للطنين كما يلي:



شكل ٥ ـ ٥ التحلل الإشعاعي للنظير ^{57}Co

يعرف هذا الطيف أو الأثر الموسبوري بتوهج الطنـين لإشـعاعات جامـا المرتجعة، وهو نوع خاص من التوهج الذي يحدث عندما تمتص الذرة أو الجزيء طاقة مكممة (quantized) يرفع طاقتها للمستوى الأول المثار، ثم تعـود لحالتهـا المستقرة ببث الطاقة الممتصة كما هي غير ناقصة.

ويمكن توضيح ذلك الطنين بالرسم أدناه:



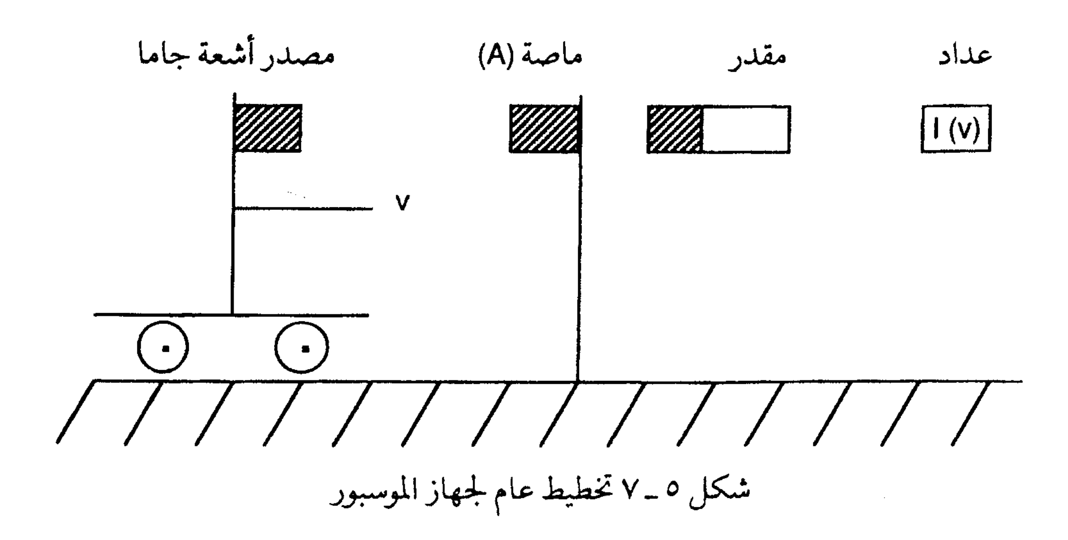
شكل ٥-٦ الطنين

في هذا الرسم تبينت حالتان، الأولى (أ) حيث لا يحدث طنين، والثانية (ب) حيث يلحظ الطنين.

نضع المقدر (I) في مسار الإشعاع والمقدر (II) عمودياً عليه، وما لم تكن الطاقة المُبثة من مصدر الإشعاع تعادل طاقة المستوى الأول المثار للمادة الممتصة (تحت القياس) فلن يحدث أي طنين.

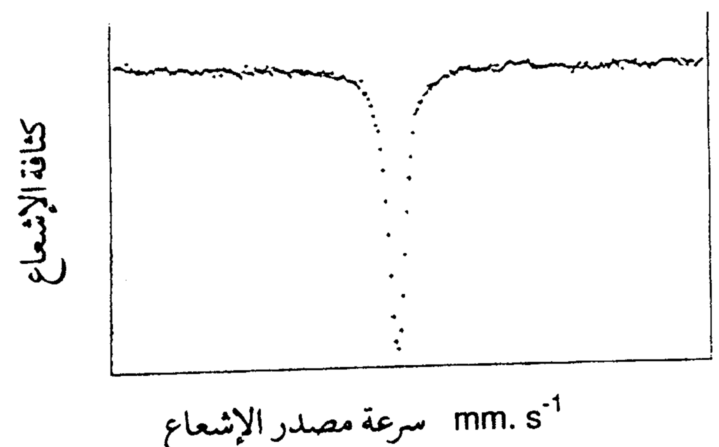
يحتوي مصدر الإشعاع على ذرات من نوع المادة الممتصة (A)، وهذه الذرات في المصدر تكون في حالة إثارة، وبالتالي تبث طاقة مكممة تعادل تلك المطلوبة لإثارة ذرات المادة (A). إلا أنه وبسبب طاقة أشعة جاما العالية، فإن جزءاً من هذه الطاقة المبثة من المصدر ترجع للأنوية، وبالتالي تقل الطاقة المطلوبة للإثارة، وبمعنى آخر فإن أي إشعاع لجاما مُبث يكون أقل من المطلوب، وهذا الإرجاع للطاقة يحدث أيضاً في حالة الامتصاص.

ولتعويض هذا النقص في الطاقة يمكن تغيير سرعة المصدر لتكون في اتجاه المادة الممتصة (A) بحيث توجد الطاقة المكماة المطلوبة للإثارة. يوضح الرسم أدناه هذه التقنية.



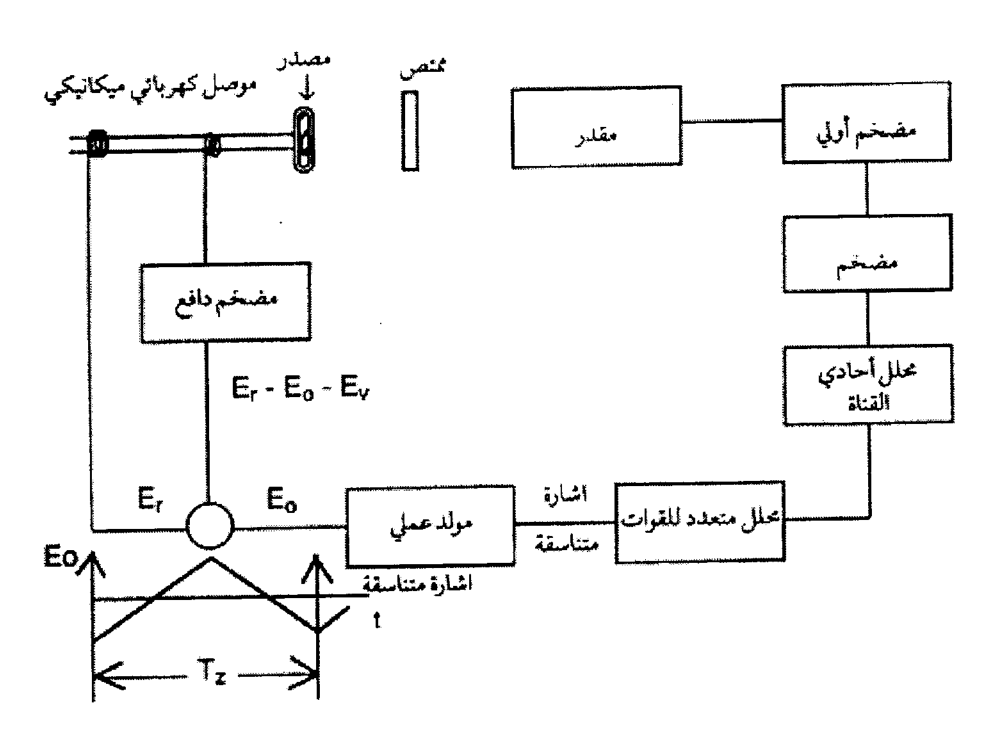
شكل ٥ ـ ٧ تخطيط عام لجهاز الموسبور

وبتحريك مصدر الإشعاع (أو تغير درجة الحرارة) تتغير كثافة الإشعاع التي يقيسها المقدر، ويوضح الرسم أدناه امتصاص الطنين (للمادة المصدر والمادة الماصة المتشابهة في التركيب الكيميائي).



شكل ٥ ـ ٨ امتصاص الطنين

كما أن الرسم (٥–٩) أدناه يوضح جهاز المطياف للموسبور.



شكل ٥ـ٩ جهاز المطياف للموسبور

هذا المصدر الإشعاعي يمكن تحريكه إما:

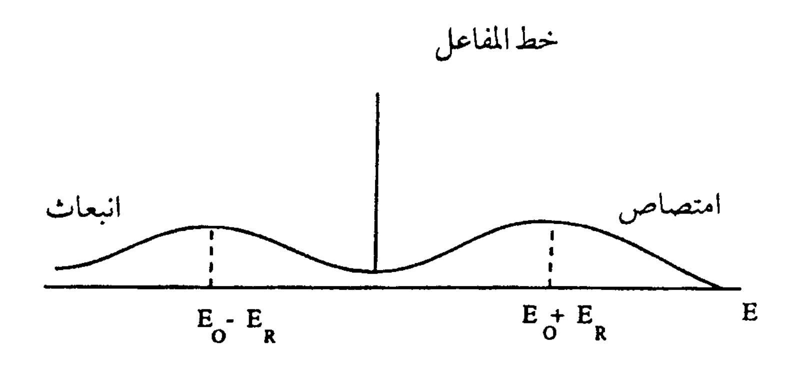
أ – نحو المادة الممتصة إذا كانت طاقة الإثارة المطلوبة لها أعلى من إشعاع جاما المبث من المصدر. أو

ب – يحرك المصدر بعيداً عن المادة الممتصة للإشعاع إذا كانت الطاقة المطلوبة للإثارة أقل من إشعاع جاما المبث.

فإذا اعتبرنا أن النواة في حالة الإثارة لها الطاقة (E_0)، وتبث طاقة (E_y)، فإنها تستلم طاقة مرتجعة لتكن(R)، وبالتالي فإن الطاقة المبثة هي:

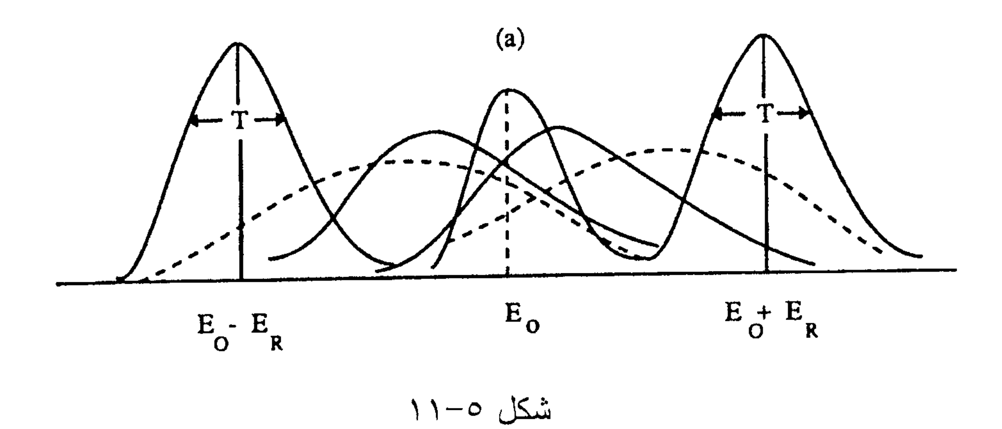
$$E_0 = E_y - R \qquad (5\text{-}1)$$

بنفس المنطق فإن الطاقة المطلوبة لإثارة النواة ستعادل (E_0+R)، ففي حالة أن T << R (حيث عرض شريط الامتصاص = T) لا يحدث أي طنين، انظر الرسم أدناه.



شكل ٥–١٠

وبازدياد درجة الحرارة تتداخل خطوط الامتصاص والبث كما في الرسم أدناه.



شكل ٥-١١

يحدث الامتصاص (a)عند الحالة $T = o$.

هذا الانزياح له وحدة (mm/ sec) وينسب لمصدر إشعاع افتراضي له السرعة صفر، وكل خط انزياح مكون من مكونين هما:

- انزياح كيميائي أو ايزوميري.
- انزياح حراري.

٥ – ١٠ – ١ الانزياح الكيميائي أو الأيسوميري

الانزياح الكيميائي أو الأيسوميري δ هو دالة خطية في الكثافة الإلكترونية الناتجة من وجود الإلكترونات في مدارات s حول النواة، وهي بدورها تتأثر بعدة عوامل مثل: حالة الأكسدة، والمغزل، ومشاركة إلكترونات المدار s في الرابطة التساهمية، والصفة الأيونية، إلخ ...... ونجد أن هذا الانزياح لا يتأثر بحالة الأكسدة عندما تتزاوج المغازل خاصة لحالات الأكسدة بين 2- إلى 2+، إلا أنه في المركبات منفردة المغزل يتأثر الانزياح الكيميائي ويتغير بتغير عدد الأكسدة، مما يمكننا من التعرف على حالة الأكسدة بسهولة.

يصنف هذا الانزياح بوحدة السرعة (mms^{-1}) بدلاً من وحدة الطاقة، ويعتمد على درجة الحرارة والمحيط الكيميائي حول النواة. وفي الواقع يقاس طيف الموسبور للمواد الصلبة والمتبلورة، إلا أنه يمكن قياسه للمحاليل المجمدة حرارياً.

ويوصف الانزياح بالمعادلة:

$$\delta = k\frac{\delta R}{R}\left[(\Psi_S)_a^2 - (\Psi_S)_s^2\right] \qquad (5\text{-}2)$$

حيث:

R عامل نووي ($\delta R = R_{ex} - R_{gr}$)

R_{gr} نصف القطر النووي في الحالة المستقرة

R_{er} نصف القطر النووي في حالة الإثارة

a المادة الممتصة

s المصدر

في حالة (^{57}Fe) فإن قيمة (δR) سالبة وبالتالي إذا كان:

$$[\Psi_S]_a^2 < [\Psi_S]_s^2 \qquad (5\text{-}3)$$

فإننا نحصل على انزياح موجب.

للنظائر الأخرى مثل (^{119}Sn) فإن (δR) موجبة القيمة، وبالتالي إذا كان:

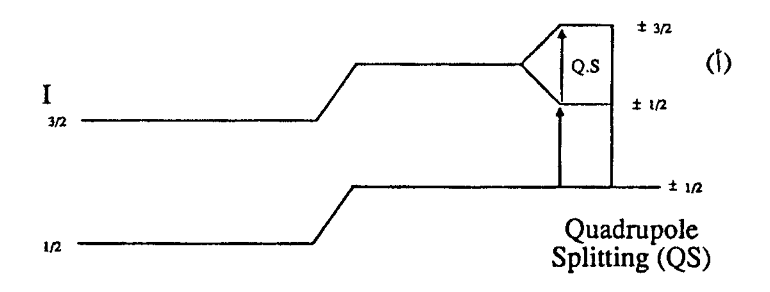
$$[\Psi_S]_a^2 < [\Psi_S]_s^2 \qquad (5\text{-}4)$$

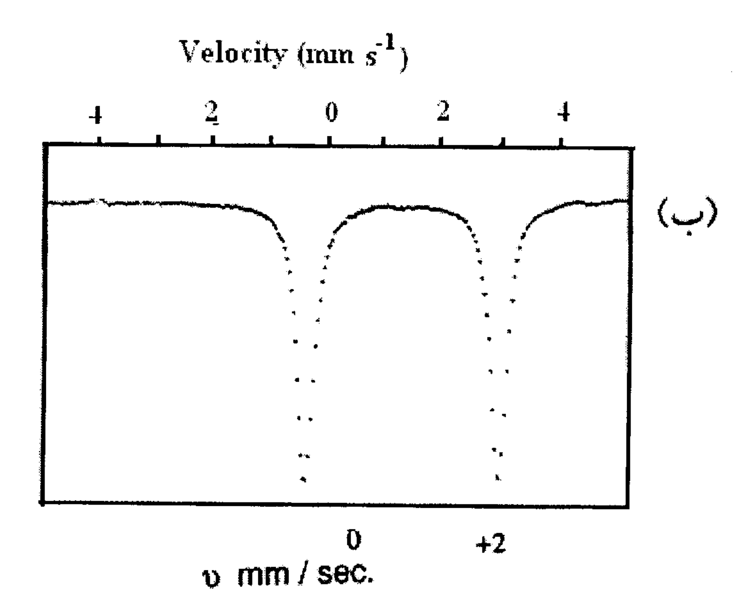
فإننا نحصل على انزياح سالب.

٥ – ١٠ – ٢ الانزياح الحراري Thermal Shift

يحدث الانزياح الحراري بسبب وجود المصدر والمادة الممتصة عند درجات حـــرارة مختلفـــة، ويســـمى هـــذا الانزيـــاح الحـــراري الأدنـــى أو الأحمـــر (thermal or red shift) أي انزياح في اتجاه الطاقة الأدنى.

وبسبب الانقسام الكوادريبولى (Quandrupole Splitting, Q.S) فإننا نحصـــل على خطين للامتصاص بدلاً من خط واحد حتى ولو أن كل ذرات المادة الممتصة لإشعاع جاما في حالة كيميائية مماثلة، ففي حالة النظيرين (^{57}Fe) و (^{119}Sn) حيث المغزل النووي (I =3/2) ينفرج لمستويين، في حين أن (I = ½) يبقى كما هـــو، ونحصل على طيف مميز من الانتقالين:





شكل ٥-١٢ (أ) انفراج المستويات النووية.

(ب) الامتصاص الكواد ريبولي $(b) = FeSO_4.7H_2O$, $(a) = FeSO_4.4H_2O$.

المسافة بين الشريطين أو خطوط الامتصاص تعادل الانفراج الكوادريبولى Q.S. ويمكن استنتاج من مواقع الانزياح الكيميائي والانقسام الكوادريبولي عدة معلومات، منها على سبيل المثال:

(أ) عدد الأكسدة كما مر ذكره.

(ب) تماثل البنية، فالبنيات المتماثلة $FeCl_3$ أو $FeCl_4$ لا تظهر انقساماً في انزياحها- أي تظهر شريط امتصاص واحد، أما البنيات غير المتماثلة مثل $AuCl_2(CN)_2^{2-}$ أو $AuCl_2$ فينقسم فيها شريط الامتصاص، حيث تعتمد قيمة الانقسام الكوادريبولي على قوة المنح لليجاند المرتبط.

(ج) قوة منح الليجاند لإلكترونات π، فإذا بدلنا نوع الليجاند (L) في $[Fe(CN)_5L]^{n-}$ فإننا نستطيع أن نحصل على معلومات مفيدة عن مقدرة الليجاند (L) في منح إلكترونات π. وكلما قوي المنح زادت كثافة إلكترونات المدار (s) حول النواة، وبالتالي قل الانزياح الكيميائي (s). ولقد اتضح من قياسات طيف الموسبور لمركبات الحديد الترتيب التالي للانزياح الكيميائي.

$$NO < CO < CN^- < SO_3^{2-} < Ph_3R < NO_2^- < NH_3$$

٥ – ١٠ – ٣ طيف الموسبور للأكتنيدات

Mössbauer Resonances in the Actinides

لقد أصبح استخدام العناصر الأكتنيدية مؤخراً ذا أهمية في طيف الموسبور، ففي حالة الأنوية التي يكون مغزلها صفراً، فإن الحالة المثارة الأولى (2^+) تزيد في طاقتها عن الأكتنيدات. أدناه ملخص لطنين بعض هذه العناصر:

(i) الأكتينيوم

إن الطنين المتاح هو الانتقال (27.5 keV) في النظير (^{227}Ac)، ويحول عمر النصف القصير (22 years) من الاستخدام المشاع:

(ii) الثوريوم

الطنين المتاح هو (49.8 KeV) ($2^+ \rightarrow 0$) في النظير (^{232}Th)، ولا يوجد مصدر لأشعة جاما يناسب قياس هذا الطنين، وقد قيس باستخدام ما يعرف بالإثارة الكولمبية (Coulombic Excitation).

(iii) البروتكتيتيوم

الطنين المتاح هو (84.2 KeV) للإنتقال (-5/2→ 3/2) في النظير (^{231}PU) ووجوده المحدود قلل من استخدامه.

(iv) اليورانيوم

قيس طيف الموسبور لكل من (^{234}U) و (^{236}U) و (^{238}U) باستخدام لجسيمات (α) مثل (^{242}PU).

(v) النبتونيوم

قيس الانتقال (+ $5/_2$ → -$5/_2$) الذي يعادل (59.6 keV) في النظير (^{237}NP) باستخدام المصدر (^{241}Am)، ولوحظ طنين آخر عند(33 keV) لنفس النظير.

(vi) البلوتونيوم

لم يتم قياس أي طنين لطيف الموسبور لهذا العنصر.

(vii) الأميركيوم

للنظير (^{243}Am) طنين عند (83.9 keV) المقابل للانتقال ($5/_2$+ → 5 $/_2$).

(Viii) الكيوريوم

لم يقس حتى الآن.

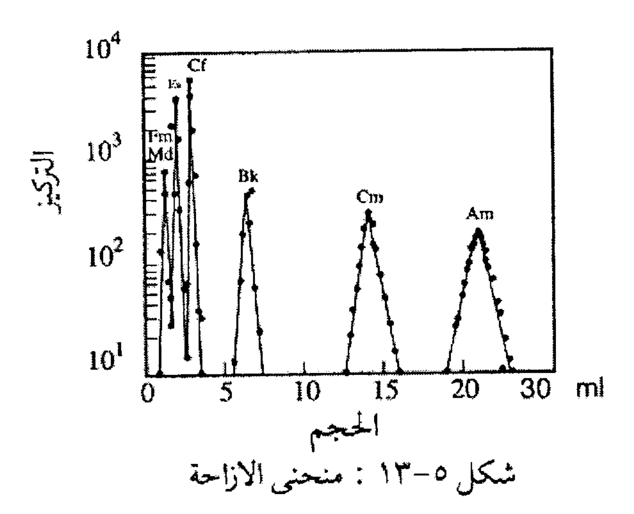
٥ – ١١ فصل الأكتنيدات

أمكن فصل العناصر الأكتنيدية، والحصول عليها بدرجات نقاوة مختلفة بطرق الفصل التقليدية التي استخدمت مع العناصر اللانثانية كما سبق وأن أشير إليها في الفصل الرابع، ومن هذه الطرق المعتمدة على زيادة تركيز العنصر التي استخدمت لفصل عنصر الأكتينيوم:

١ – الترسيب الجزئي للأكسالات، وذلك من محاليل حمض النتروجين المخفف، وهنا يتركز عنصر الأكتينيوم في المحلول الأم أو الهيدروكسيدات حيث يتجمع العنصر في أكثر الأجزاء ذوبانية.

٢ – التبلور الجزئي للأملاح الأكتينية المزدوجة مع نترات الماجنسيوم- يتجمع الأكتينيوم في الأجزاء الوسطى بين عنصري السماريوم (Sm) والنيوديوم (Nd) أو مع نترات النشادر من محاليل لحمض النتروجين فيتركز عنصر الأكتينيوم في أكثر الأجزاء ذوبانية.

٣ – التبادل الأيوني، وتعد من أكثر طرق زيادة التركيز فعالية للفصل كما أشير إليها من قبل، وقد تمكن كل من العالمين ماكلين (Mc.Lean) وباترسون (Paterson) من فصل عنصر الأكتينيوم عن عنصر اللانثانيوم باستخدام المبادلات الأيونية التي لها القدرة على استبدال أيوناتها بأيونات المحاليل من حولها، ولقد استخدمنا محلول النشادر بطريقة تكوين متراكبات معقدة مستقرة، والشكل (٥-١٣) يوضح منحنى الإزاحة لبعض العناصر الأكتينية.



شكل ٥-١٣ : منحنى الازاحة

وإضافة لما سبق فقد أمكن فصل عنصر الأكتينيوم بطرق التحلل الإشعاعي لبعض النظائر المشعة مثل الثوريوم، واليورانيوم، والبروتكتنيوم كما يتبين فيما يلي:

١ – التحلل الإشعاعي لنظير الثوريوم Th

تتم هذه الطريقة بخطوتين اثنتين هما التحلل الإشعاعي للثوريوم فيتكون الرادون، ثم تحلل الأخير ليتكون الأكتينيوم كما يتضح من المعادلتين التاليتين.

$$ {}^{232}_{90}Th \longrightarrow {}^{228}_{88}Re + {}^{4}_{2}He \qquad (9)$$

$$ {}^{228}_{88}Re \longrightarrow {}^{228}_{89}Ac + {}_{-1}e^{0} \qquad (10)$$

ولم يتم الفصل النقي لعنصر الأكتينيوم من المصادر الطبيعية.

٢ – التحلل الإشعاعي لنظير اليورانيوم U

يوجد عنصر الأكتينيوم بالطبيعة في جميع خامات اليورانيوم بكميات ضئيلة جداً على هيئة النظير الذي كتلته (Ac)، وينتج بعد حصول التفاعلات التالية:

$$ {}^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{231}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad (11)$$

$$ {}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}_{-1}e^{0} \qquad (12)$$

$$ {}^{231}_{91}Pa \longrightarrow {}^{227}_{89}Ac + {}^{4}_{2}He \qquad (13)$$

ويلاحظ على هذه الطريقة أن المتكوِّن من عنصر الأكتينيوم (Ac) لا يتجاوز (15 mg) في الطن الواحد من اليورانيوم (U) إلى جانب ما مقداره (300 mg) مـن الرادون (Ra)، و (225 mg) من البروتكتينيوم (Pa).

٣ – التحلل الإشعاعي لنظير البروتكتينيوم Pa

تتم هذه العملية بعزل عنصر البروتكتينيوم النقي، والسماح له بالانحلال لمدة طويلة فيتكوّن عنصر الأكتنيوم بحالة نقية:

$$^{231}_{91}Pa \longrightarrow {}^{227}_{89}Ac + {}^{4}_{2}He \qquad (14)$$

ويعاب على هذه الطريقة وجود عنصر البروتكتينيوم بكميات ضئيلة، والحاجة لوقت طويل للحصول على كميات معقولة من عنصر الأكتينيوم.

ولطرق التحلل الإشعاعي لفصل عنصر الأكتينيوم عيوب منها، أنه لم يتم الفصل النقي للعنصر من مصادره الطبيعية للأسباب التالية:

١ – وجود عنصر الأكتينيوم بكميات ضئيلة مع خامات اليورانيوم.

٢ – صعوبة اكتشاف العنصر وتعيينه لانخفاض طاقة بيتا (β) المنطلقة من عنصر الأكتينيوم.

٣ – تشابه خواص عنصر الأكتينيوم مع عنصر اللانثانيوم الذي يوجد بتركيزات عالية في الخامات ساعد على فصل عنصري (La, Ac) عن بقية العناصر، والحاجة لخطوة أخرى لفصل عنصر (Ac) بصورة نقية.

٥ – ١٢ الكيمياء العضومعدنية للأكتنيدات

The Organometallic Chemistry of The Actinides

يوجد كثير من المركبات العضومعدنية الأكتينيية التي تحتوي على المجموعتين العضويتين ($\zeta^5 -C_5H_5$ و ζ^8-C_8H_8)، ويكون الربط فيها بين المعدن والمجموعة العضوية تساهمياً بقدر أكبر من ذلك الذي تكونه اللانثانيدات لمشاركة إلكترونات مدارات الغليف (5f) في تكوين الرابطة، ويستدل على ذلك من عدم

حصول التفاعل بين الهاليد (Cp = cyclopentadienyl) (Cp_3UCl) وكلوريد الحديد الثنائي ($FeCl_2$) لتكوين الفروسين في الوقت الذي يحصل فيه التفاعل بين (Cp_3LnCl) والكلوريد ($FeCl_2$) مما يدل على ازدياد الصفة الأيونية للمركبات اللانثانية، ويعد المركب (Cp_3UCl) أول مركب عضو معدني حضر لعنصر اليورانيوم، وقد أمكن باستخدامه تحضير مجموعة من المركبات العضو معدنية لليورانيوم كما يتضح من المعادلات التالية:

$$Cp_3UCl + MeLi \longrightarrow Cp_3UCH_3 + LiCl \qquad (15)$$

Tricyclopentadienyl–methyluranium

$$Cp_3UCl + CH_3\,CH_2\,CH_2Li \longrightarrow Cp_3UC_3H_7 + LiCl \qquad (16)$$

Tricyclopentadienyl–propyluranium

$$Cp_3UCl + PhLi \longrightarrow Cp_3UC_6H_5 + LiCl \qquad (17)$$

Tricyclopentadienyl–propyluranium

وجميع هذه المركبات حساسة للهواء وإن كانت ثابتة حرارياً. ومن المركبات العضو معدنية لعنصر اليورانيوم مركب (Cp_4U)، وقد وجد أنه لا يحتوي على رابطة واحدة من الروابط (δ) الحلقية كما هو متوقع، ولكنه يحتوي على حلقات (ζ^5) المتماثلة. يأخذ (COT) إلكترونين مكوناً نظام (π) الأروماتي الذي به عشر إلكترونات (C_8H_8)، ويتضح ذلك أكثر في المعادلة التالية لتحضير المركب العضو معدني:

$$C_8H_8 + 2\,K \xrightarrow{THF} C_8H_8^{2-}\,(=COT^2) + 2K^+ \qquad (18)$$

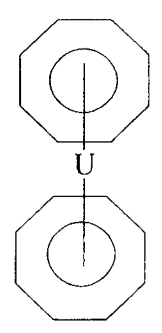
COT = cyclooctatetraene

والأنيون المتكون يمكنه التفاعل مع أيونات الأكتنيدات الرباعية مثل (U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}) ليتكوّن المركب الأكتيني المعقد المتعادل:

$$M^{4+} + 2COT^{2-} \longrightarrow M(COT)_2 \quad (19)$$

(M = Pa, U, Np, Pu)

ويطلق على المركب الناتج اليورانوسين (Uranocene)، وهو مشابه لمركب الحديد العضو معدني (الفروسين)، ولهذا المركب تركيب الساندويتش (Sandwich Structure).



ومثل اليورانوسين هناك مركبات لها التركيب نفسه لعناصر أخرى مثل:

Thoriocene	$Th(COT)_2$	Plutonocene	$PU(COT)_2$
Neptuanocene	$Np(COT)_2$	Amercuiocene	$Am(C_5H_5)_3$

وفيما يلي مجموعة من التفاعلات لتحضير بعض المركبات العضومعدنية للعناصر الأكتينية:

$$UX_4 + 3MC_5H_5 \longrightarrow U(C_5H_5)_3X + 3MX \quad (20)$$

حيث:

X = Cl, Br, I
M = Li, Na, Tl

$$MX_3 + 2K_2C_8H_8 \longrightarrow K^+ M(C_8H_8)_2^- + 3KX \quad (21)$$

M = Np, Pu, Am
X = Cl, Br, I

$$M(C_6H_5)_3X + RLi \longrightarrow Ph_3M\text{-}R + LiX \qquad (22)$$

$$+ RMgX \longrightarrow Ph_3M\text{-}R + MgX_2 \qquad (23)$$

M = Th, Pa, U, Np
X = Cl, Br, I
R = alkyl, aryl, alkenyl, alkynal

$$2PuCl_3 + 3(C_5H_5)_2Be \xrightarrow{65^\circ C} 2(C_5H_5)_3Pu + 3BeCl_2 \qquad (24)$$

plutoniumtricyclopentadienide

ومن الأمثلة الأخرى*:

$$(MeC_5H_4)_3UX + t\text{-}BuLi \xrightarrow{Toluene} (MeC_5H_4)_3U(t\text{-}Bu) + LiX \qquad (25)$$

$(X= Cl, Me\ C_6\ H_4)$

الذي أمكن فصله على هيئة مركب أخضر غامق بعملية إعادة بلورة من الإيثر الثنائي.

من ناحية أخرى حضر $(MeC_5H_4)_3U(t\text{-}Bu)$ باستخدام المركب الأولي $(MeC_5H_4)_4U$، وعند مفاعلة المركب الثلاثي مع مجموعة من قواعد لويس نتج مركب اليورانيوم الثلاثي:

$$(MeC_5H_4)_3\ U(t\text{-}Bu) + L \xrightarrow{Toluene} (MeC_5H_4)_3\ U(L) \qquad (26)$$

$L = PMe_3$, THF, t – Bu CN, t – Bu NC, Et NC

---

* لمزيد من التفاصيل انظر المرجع (٣٤).

٥-١٣ عناصر ما وراء الأكتنيدات

كان الاعتقاد فيما مضى أن لا وجود لعناصر أعدادها الذرية أكبر من العدد الذري (100)، ولقد أيد هذا التصور انخفاض الثبات النووي (Nuclear Stability) للعناصر التي تلي عنصر اليورانيوم بشكل ملحوظ مع ازدياد العدد الذري مما يعني ضآلة فترة نصف العمر (half time) لهذه العناصر التي لا تتجاوز ثوان معدودة للحد الذي يجعل من الصعب إجراء الدراسات على هذه العناصر دون استخدام طرق فيزيائية حديثة. وتحتل عناصر رذرفوريوم ($_{104}Rf$)، وهاهنيوم ($_{105}Ha$) والعنصر الذي عدده الذري (106) المجموعة الأولي التي أمكن تحضيرها (بعد اكتمال سلسلة الأكتينيدات) وهي العناصر الواقعة أسفل العناصر الانتقالية الثلاثة ($_{72}Hf$,$_{73}Ta$, $_{74}W$) على النحو التالي:

Hf	Ta	W
Rf	Ho	106

وينتظر أن تتشابه خواص عناصر هاتين المجموعتين الكيميائية، والطبيعية (تكتمل السلسلة للعناصر عند العنصر الذي عدده الذري 102).

طرق التحضير:

يمكن تحضير العنصر$_{105}Ha$ بالتفاعل التالي:

$$^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \longrightarrow ^{260}_{105}Ha + 4\,^{1}_{0}n \qquad (25)$$

ويشار هنا إلى أن العنصر (106) اكتشفه علماء من الولايات المتحدة الأمريكية والاتحاد السوفيتي (السابق) عام(١٩٧٤) إلا أن تسميته لم تعتمد رسمياً إلا في أغسطس عام (١٩٩٥).

وقد تبين عند دراسة الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر تشابهاً مع العناصر اللانثانية لاحتواء الغليف (7d) في مجموعتي العناصر على إلكترون واحد أو أكثر.

يبدأ شغل الغليف (7p) عند (113) ويستمر حتى العنصر (118) ثم تكتمل سلسلة العناصر المتوقع وجودها في الدورة الثامنة من الجدول الدوري حيث يقع العنصران (119) و (120) في المجموعتين (IA) والثانية (IIA) على الترتيب ولهما الترتيب الإلكتروني التالي:

$119 : [_{118}X]\ 8s^1$

$120 : [_{118}X]\ 8s^2$

أما العنصر الذي عدده الذري (121) فيقع في المجموعة الثالثة (IIIB) وموضعه أسفل عنصر الأكتينيوم؛ لذا فمن المنتظر أن يكون له الترتيب الإلكتروني:

$121 : [_{118}X]\ 8s^2\ 7d^1$

وللعناصر ذات الأعداد الذرية من (122) إلى (135)، فإن الترتيب الإلكتروني هو:

$[_{118}X]\ 8s^1\ \ 7d^{0,1}\ \ 6f^{0\text{-}14}$

يضم الجدول الدوري الطويل (long form of periodic table) كما في شكل (٥-١٤) مجموعة أخرى من العناصر تتراوح أعدادها الذرية بين (136) إلى (168). تضم مجموعة العناصر ذات الأعداد الذرية (145-162)، وهي العناصر الانتقالية التي يمتلئ فيها الغليف (7d) التي ينتظر أن يكون لها الترتيب الإلكتروني:

$[154\text{-}162] :\ 7d^{10}$

وبذا يكتمل الجدول الدوري للعناصر.

ولقد لاحظ عدد من العلماء المختصين الذين أجروا دراسات مفصلة على المستويات الطاقية (energy level) تقارب هذه المستويات للحد الذي يصعب معه ملاحظة وجود اختلاف بينها.

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Se 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Te 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Gd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf	Ha	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
(119)	(120)	(121)	(154)	(155)	(156)	(157)	(158)	(159)	(160)	(161)	(162)	(163)	(164)	(165)	(166)	(167)	(168)

Lanthanides	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
Actinides	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103	
Superactinides	(122)	(123)	(124)						130	//					(153)

شكل ٥-١٤ : الجدول الدوري الطويل الذي تظهر فيه عناصر ما وراء اللورنسيوم

الفصل السادس

الفصل السادس

٦-الكيمياء النووية للاكتنيدات

٦-١مقدمة

تهتم الكيمياء النووية بتفاعلات تحصل في نواة الذرة بمشاركة النواة، وتحدث نتيجة تغير في أنوية الذرات بخلاف التفاعلات الكيميائية التي تتم بين المواد المتفاعلة للحصول على نواتج مختلفة بمساهمة الإلكترونات الخارجية (إلكترونات التكافؤ) دونما حدوث تغير أو تبديل لنواة الذرة. وقد بدأ الاهتمام بهذا الفرع من علم الكيمياء عند اكتشاف ظاهرة الإشعاع الطبيعي على يد العالم هنري بيكيورل (Henri Becquerel) الذي لاحظ ظهور بقع لامعة على ألواح التصوير عند تعريضها لأملاح اليورانيوم؛ مما دل على أن أملاح اليورانيوم تبعث نوعاً من الإشعاع، ثم تبين فيما بعد أن نواة اليورانيوم (U) تطلق جسيمات عرفت بجسيمات ألفا وتتحول لعنصر الثوريوم(Th)، وللكيمياء النووية الكثير من التطبيقات المدنية والحربية.

تعتمد التطبيقات الحالية على الخواص النووية للعناصر الأكتينية، فنجد أن عناصر الثوريوم، واليورانيوم، والبلوتونيوم تستخدم في مجالات الطاقة النووية وإن كان هناك توجه للحد من استخدام هذه العناصر- في الوقت الحاضر- وقوداً نوويًّا وإبدالها بالوقود السيراميكي، ولقد أمكن الاستفادة من الانفجارات النووية للأغراض السلمية بإنتاج تصميمات للطاقة الحرارية النووية، والتي قللت لحد بعيد من مشاكل الإشعاعات النووية، وضاعفت من تحويل الطاقة الحرارية لطاقة كهربائية.

ومن الاستخدامات الأخرى استخدام نظير عنصر البلوتونيوم (^{238}Pu) مصدراً مباشراً للطاقة الحرارية في برامج سفن الفضاء الأمريكية أبولو، أما في المجال الطبي فقد تم استبدال البطاريات الكيميائية المستخدمة بجهاز تنظيم نبضات القلب التي كانت يلزم تغييرها كل سنة أو سنتين بأخرى تدوم لعشر سنوات، وذلك باستخدام كمية بسيطة من نظير عنصر البلوتونيوم (^{238}Pu) تقدر بـ (200 mg) كما استخدم هذا النظير مصدراً للطاقة في القلب الصناعي.

من ناحية أخرى أمكن استخدام بعض العناصر الأكتينية مصادر للإشعاع النيتروني كما يتبين من الجدول التالي (جدول ٦-١):

جدول ٦ – ١ المصادر الرئيسه للنيترونات

المصدر	عمر النصف t*	متوسط طاقة النيترون (meV)	عدد النيترونات (n/sec) لكل وحدة كوري للنيوكليد المشع
^{238}Pu - Be	86.4 y	4	2.8×10^6
^{239}Pu - Be	2.4×10^4 y	4.5	2.0×10^6
^{241}Am - Be	433 y	4	2.0×10^6
^{242}Cm - Be	163 d	4	4×10^6
^{244}Cm - Be	18.1 y	4	3×10^6
^{252}Cf	2.65 y	2.3	4.4×10^9

D= day, y = year *

ومما تجدر الإشارة إليه أن بعض هذه العناصر تعد مصادر لإشعاعات جاما وألفا، حيث وجد أن أهم مصدر لهذه الإشعاعات هو نظير عنصر الأمريكيوم (^{241}Am) الذي يبث ما مقداره (59.6 kev) من أشعة جاما، والتي من أهم

استخداماتها الطبية التشخيص لأمراض الغدة الدرقية، أما في المجال الحربي فهناك الكثير من أسلحة التدمير الشامل لعل أهمها القنابل النيترونية.

ولمعرفة بعض أوجه الشبه والاختلاف بين التفاعلات النووية، وغير النووية (الكيميائية) نجري المقارنة التالية:

	النووية	الكيميائية
١-	تصحب التفاعلات بانطلاق أو امتصاص كميات هائلة من الطاقة	الكمية الناتجة أو الممتصة من الطاقة أقل
٢-	تتحول نواة العنصر إلى نواة نظير آخر له	تترتب الذرات بتكوين أو بتكسير الروابط
٣-	يتأثر التفاعل بجسيمات البروتون، الإلكترون، النيترون، والجسيمات الأخرى في النواة	الإلكترونات فقط هي المسؤولة عن تكوين وكسر الروابط
٤-	لا يتأثر معدل التفاعل بعوامل الضغط، الحرارة، العامل الحافز	يتأثر المعدل بهذه العوامل إلى جانب تركيز المواد المتفاعلة

من ناحية أخرى يمكن تقسيم التفاعلات النووية لنوعين اثنين هما:

١ – التفاعل التلقائي Spontaneous Reaction

وهو التفاعل الذي يحصل دون مؤثر خارجي، أي الذي يحدث في أنوية بعض ذرات العناصر بصورة مستمرة (تحول اليورانيوم لثوريوم) حيث تتفكك نواة

النظير تلقائياً إلى نواة عنصر أصغر (أو نواة ذات قيمة طاقة أقل) مع إصدار جسيمات نووية مثل: ألفا أو بيتا أو جاما:

$${}^{238}_{92}U \xrightarrow{-\alpha} {}^{4}_{2}He + {}^{234}_{90}Th \qquad (1)$$

$${}^{234}_{90}Th \xrightarrow{-\beta} {}^{0}_{-1}e + {}^{234}_{91}Pa \qquad (2)$$

$${}^{234}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta} {}^{0}_{-1}e + {}^{234}_{92}U \qquad (3)$$

$${}^{234}_{92}U \xrightarrow{-\alpha} {}^{4}_{2}He + {}^{230}_{90}Th \qquad (4)$$

ويعرف هذا النوع من النظائر التي يحدث لها هذا التفكك بالنظائر المشعة (radioactive isotopes) تمييزاً لها عن النظائر غير المشعة المستقرة (stable isotopes) .

٢-التحول النووي **Nuclear Transmutation**

هو التحول الذي يحدث تجريبياً في المختبرات المتخصصة، ويحصل نتيجة قذف نووي (nuclear bombardment) حيث تتغير نواة ذرة عنصر لنواة عنصر آخر عندما تحصل عملية أسر (capturing) لنواة ذرة العنصر الأول، ويضم هذا النوع عدة أنواع من التفاعلات هي:

١ - ظاهرة النشاط الإشعاعي الاصطناعي

هي الظاهرة التي يتم فيها تحضير عنصر مشع اصطناعياً (artificially radioactive)، وقد تمكن العلماء من إنتاج ما يزيد على (1300) من النظائر النشطة إشعاعياً، وتنتج هذه النظائر من قذف النظائر المستقرة بأنواع

مختلفة من الجسيمات النووية مثل: ألفا، والبروتونات، والنيتروتونات، وأشعة جاما مثال ذلك:

$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{30}_{15}\text{P} \qquad (5)$$

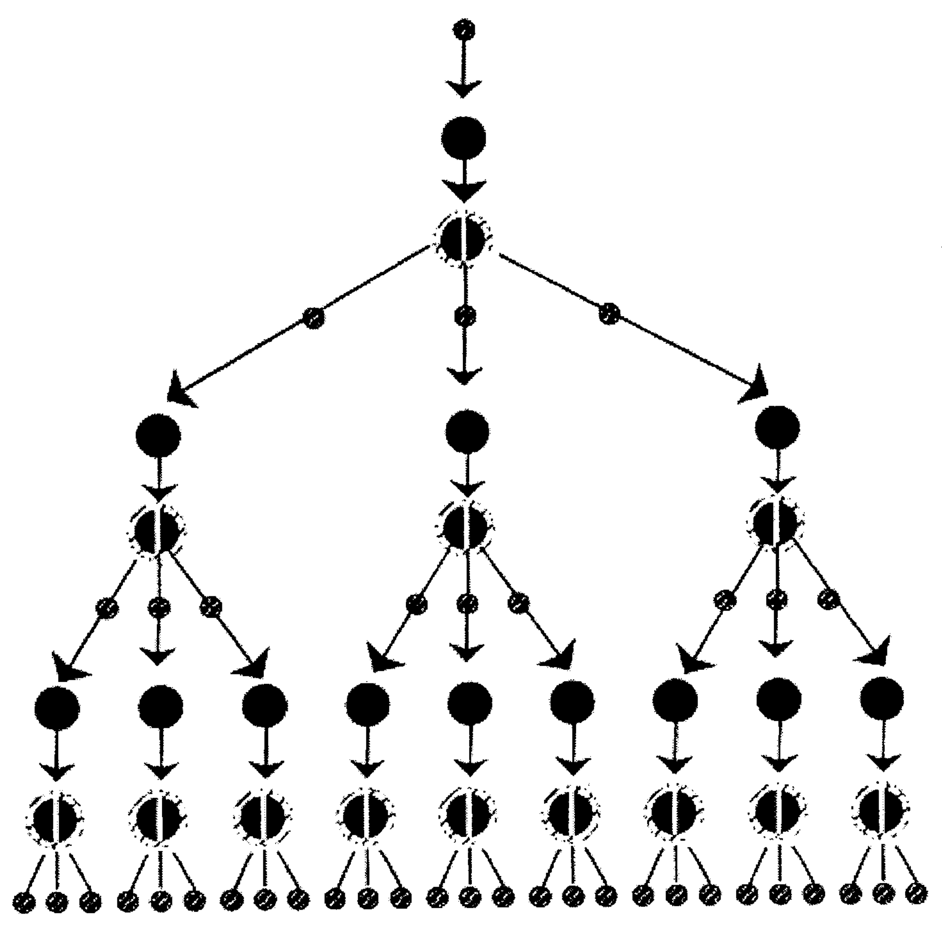
$$^{30}_{15}\text{P} \longrightarrow {}^{0}_{+1}\beta + {}^{30}_{14}\text{Si} \qquad (6)$$

٢- تفاعلات الانفلاق النووي Nuclear fission Reactions

يتم هذا النوع من التفاعلات بنفاذ النيترون- وهو جسيم متعادل الشحنة - إلى النواة. وقد لاحظ العالمان هـــان، وستراســـمان (Hahn and Strassmann) تكـــوُّن عنصر الباريوم(Ba) في عينات من اليورانيوم قُذفت بالنيترونات، وكان تفسير ذلك أن الباريوم تكوَّن نتيجة لانفلاق اليورانيوم بعد قذفه بالنيترون:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{139}_{56}\text{Ba} + {}^{94}_{36}\text{Kr} + 3\ {}^{0}_{-1}\text{e} \qquad (7)$$

وما دامت ثلاثة نيترونات قد نتجت من هذا الانفلاق، وأن النيترونات هي أحد المتفاعلات، فإن التفاعل الأصلي قادر على حث تفاعلات أخرى، وهذه بدورها تحث تفاعلات أخرى أيضاً، وهكذا دواليك لنحصل على سلسلة من التفاعلات، كما يتضح من الشكل (٦-١).



شكل ٦ـ١ سلسلة الانفلاق النووي لليورانيوم $^{235}_{92}U$

ويتم تحضير النبتونيوم والبلوتونيوم بالطريقة نفسها:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \qquad (8)$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}e \qquad (9)$$

$$^{239}_{93}NP \longrightarrow ^{239}_{94}Np + ^{0}_{-1}e \qquad (10)$$

٣- تفاعلات الاندماج النووي Nuclear Fusion Reactions

أي التفاعلات التي تتم بدمج نواتين خفيفتين للحصول على نواة عنصر أثقل، ويحتاج هذا النوع لحدوثه توفير قدر عال من طاقة التنشيط تنتج عنها كمية كبيرة من الطاقة بالمقارنة بتلك الناتجة عن تفاعلات الانفلاق النووي، والتفاعلات الرئيسة هي:

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n \quad (11) $$

$$ {}^{1}_{0}n + {}^{6}_{3}Li \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H \quad (12) $$

$$ {}^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n \quad (13) $$

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H \quad (14) $$

$$ {}^{1}_{1}H + {}^{7}_{3}Li \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \quad (15) $$

ويأمل العالم في إنتاج الكهرباء من التفاعلات الاندماجية للأنوية، ويتوقع أن يكون التفاعل التالي هو الأساس:

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17.6Mev \quad (16) $$

٦-٢مصطلحات عامة

١- النواة Nucleus

هي مركز الذرة، وعلى الرغم من أنها تشغل جزءاً يسيراً فقط من الذرة إلا أنها تحتوي على معظم الكتلة، حيث يوجد بها البروتون والنيترون.

٢ – البروتون The Proton

جسيم موجب الشحنة تبلغ كتلته ($1.67\times10^{-24}g$)، أي أنه أكبر من الإلكترون بحوالي (1839) مرة، وشحنة البروتون مساوية تماماً لشحنة الإلكترون عدا أنها موجبة.

٣ – النيترون Neutron

جسيم متعادل الشحنة، وكتلته تساوي كتلة البروتون، ويعتبر النيترون نتاج اتحاد إلكترون وبروتون حيث إن النيترون (خارج النواة) يعيش في المتوسط (12) ثانية ثم يتفكك إلى بروتون:

$$ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}P + {}^{0}_{-1}e \qquad (17)$$

٤ - عدد الكتلة Mass Number

مجموع البروتونات، والنيترونات في النواة، ويبين عدد الكتلة كتلة الذرة التقريبية.

٥ – العدد الذري Atomic Number

هو عدد البروتونات داخل النواة أو عدد الإلكترونات خارجها (وذلك في حالة تعادل الذرة).

٦ – النظائر Isotopes

نويات العناصر التي لها العدد الذري نفسه، وتختلف في عدد النيترونات. بمعنى أن العدد الذري لا يتغير مع تغير عدد الكتلة، ويوجد لبعض العناصر نظائر قد تصل إلى (50) نظيراً، وتكون أنوية بعض هذه العناصر مستقرة، بينما يتفكك

بعضها الآخر ويُعد نشطاً إشعاعياً (radioactive)، وتصدر إشعاعات على هيئة جسيمات ألفا وبيتا، مثال ذلك: تريتيوم $^{3}_{1}H$، ديتريوم $^{2}_{1}H$، هيدروجين $^{1}_{1}H$.

٧ - النيكلويدات Nuclides

نويات لنظير معين.

٨ - النظائر المشعة Radioisotopes

الذرات التي لها هذه النويات.

٩ - النظير الأم Parent Isotope

النظير الذي يتحلل.

١٠ - النظير البنت Daughter Ion

النظير الذي يتكوَّن.

١١ - وحدة الكتلة الذرية Atomic Mass Unit (amu)

تستخدم هذه الوحدة لقياس كتل الأنوية، وأساس اشتقاق هذه الوحدة هو أن كتلة نظير الكربون $(^{12}_{6}C)$ تساوي (12) وحدة تماماً، بمعنى أن وحدة الكتلة الذرية عبارة عن $(\frac{1}{12})$ من كتلة $(^{12}_{6}C)$، أي ما يساوي $(1.65555 \times 10^{24}$ gm$)$.

١٢ - الإلكترون فولت Electron volt

هي الوحدة الذرية للطاقة، ورمزها (ev)، وتساوي كمية الطاقة الحركية التي يكتسبها الإلكترون عندما يُسرع بجهد قدره (1volt)

$ev = 1.6021\times10^{-19}$ Joule $\qquad$ $k.ev = 10^{3}$ $ev = 1.6021\times10^{-16}$ Joule

وهناك وحدة أخرى هي الميجا إلكترون فولت، ويرمز لها بالرمز (Mev).

٦ – ٣ كتابة المعادلات النووية ووزنها

تختلف طريقة كتابة المعادلة النووية عن المعادلة الكيميائية حيث يلزم لكتابة الأولى معرفة أعداد كل من البروتونات ($^{1}_{1}P$ or $^{1}_{1}H$)، والنيترونات ($^{1}_{0}n$)، والإلكترونات ($^{0}_{-1}e$ or $^{0}_{-1}P$) إضافة للرموز الكيميائية للعناصر بكل معادلة. ولوزن المعادلة النووية لابد من التأكد من أن:

أ – المجموع الكلي للبروتونات والنيترونات على جانبي المعادلة متساوٍ حسب قانون حفظ عدد الكتلة (conservation of mass number).

ب – المجموع الكلي للشحنات النووية على جانبي المعادلة متساوٍ حسب قانون حفظ العدد الذري (conservation of atomic number).

فعند معرفة الأعداد الذرية وأعداد الكتلة لكل نوع عدا واحد يمكن إيجادها له بتطبيق هاتين القاعدتين.

من ناحية أخرى يمكن تقسيم الإشعاع الناتج عن أي مادة مشعة إلى أنواع ثلاثة هي:

١ – جسيمات ألفا (α) (alpha particles)، وشحنتها موجبة.

٢ – جسيمات بيتا (β) (beta particles)، وشحنتها سالبة.

٣ – أشعة جاما (γ) (gama rays)، وهي عديمة الشحنة.

وعندما تطلق نواة إحدى الجسيمات (α) أو (β) سيكون هناك تغير في شحنة النواة، ومن ثم في العدد الذري، فمثلاً يلاحظ أن نواة اليورانيوم ($^{238}_{92}U$) تعطي إشعاعاً من النوع (α)، وذلك بفقد وحدتين من الشحنة، وأربع وحدات من كتلة النواة، ويتكون عنصر الثوريوم ($^{234}_{90}Th$)، فعملية انبعاث جسيم (α) غيرت ذرة اليورانيوم إلى ذرة ثوريوم، أو أن ذرة اليورانيوم تحللت إلى ثوريوم كما يتبين من المعادلة التالية:

$$ {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \quad or \; {}^{4}_{2}\alpha \qquad (18) $$

جسيمات ألفا

ويتحلل عنصر الثوريوم الناتج لينتج عنصر (Pa) بعملية انبعاث للجسيم (β) كما يتضح في المعادلة التالية:

$$ {}^{234}_{90}Th \longrightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e \qquad (19) $$

ويلاحظ هنا ازدياد العدد الذري بوحدة واحدة وأن انبعاث جسيمات (β) ليس له تأثير على الكتلة. من ناحية أخرى فإن إشعاعات (γ) التي تشع من العنصر المشع لا تظهر في المعادلة النووية.

مثال ٦ – ١ زن المعادلة النووية التالية:

$$ {}^{212}_{84}Po \longrightarrow {}^{208}_{82}Pb + X $$

الحل:

لابد أن يكون لـــ x كتلة تساوي 4

وعدد ذري مساوٍ لـــ 2

أي أن X = He

وعليه تكون المعادلة الموزونة هي:

$$ {}^{212}_{84}P \longrightarrow {}^{208}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He $$

أي أن النظير مصدر لجسيمات (α).

مثال ٦ – ٢ زن المعادلة النووية التالية:

$$ {}^{137}_{55}Cs \longrightarrow {}^{137}_{56}Ba + X $$

الحل:

من الواضح في المعادلة تحول نيترون من السيزيوم إلى بروتون وإلكترون أي أن:

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}P + {}^{0}_{-1}\beta$$

يلاحظ هنا أن رقم الكتلة لم يتغير، ومنه فإن **X** تساوي $^{0}_{-1}\beta$

$$^{137}_{55}Cs \longrightarrow {}^{137}_{56}Ba + {}^{0}_{-1}\beta$$

مثال ٦ – ٣ زن المعادلة النووية التالية:

$$^{20}_{11}Na \longrightarrow {}^{20}_{10}Ne + X$$

الحل:

يلاحظ أن رقم الكتلة لم يتغير على جانبي المعادلة، وأن العدد الذري للمادة المتفككة أكثر بواحد من العنصر الناتج:

$$^{1}_{1}P \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}\beta$$

ومنه فإن $X = {}^{0}_{+1}\beta$

وعليه تكتب المعادلة موزونة كما يلي:

$$^{20}_{11}Na \longrightarrow {}^{20}_{10}Ne + {}^{0}_{+1}\beta$$

٦–٤ قانون التفكك الإشعاعي Radioactive Decay Law

يصعب معرفة الوقت الذي تتفكك فيه نواة معينة، فعند وجود نواة واحدة غير مستقرة يمكن أن تتفكك هذه النواة خلال زمن معين (ثانية، دقيقة، ساعة، يوم، سنة

أو ملايين السنين)، ولكن بوجود عدد كبير جداً من أنوية النظير النشط يمكن معرفة عدد الأنوية التي تخضع للتفكك وعلاقة هذا العدد مع الزمن:

$$N = Ne.e^{-\lambda t} \quad (6-1)$$

حيث:

N عدد الأنوية المتبقية بعد زمن t.

Ne عدد الأنوية عند الزمن صفر.

t زمن التفكك.

λ ثابت التفكك الإشعاعي، وهو احتمال تفكك نواة معينة في ثانية واحدة.

٦–٤–١ الشدة الإشعاعية The Activity

هي عدد النويات التي تتفكك في الثانية الواحدة من عينة مشعة، ومن المهم في كثير من الأحيان معرفة عدد النويات التي تتفكك في الثانية وليس عدد النويات المتبقية دون تفكك، ولذا تستخدم العلاقة الرياضية التالية:

$$A = A_0 . e^{-\lambda t} \quad (6-2)$$

حيث:

A تناقص الشدة الإشعاعية.

A_0 الشدة الإشعاعية في لحظة إعداد العينة.

٦ – ٤ – ٢ معدل التفكك الإشعاعي Rate of Radioactive Decay

إن معدل سرعة التفكك الإشعاعي لكل من المواد المشعة من الرتبة الأولى ولا يتأثر بدرجة الحرارة، وهذا يعني أن طاقة التنشيط تعادل الصفر، وبالتالي فإن معدل سعة التفكك يعتمد على كمية المادة المشعة.

فإذا افترضنا أن عدد ذرات المادة المشعة يعادل (N) وأن (ΔN) هي الكميـــة التي تفككت في زمن قدره (Δ t) فإن:

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = kN \qquad (6\text{-}3)$$

حيث: k تساوي ثابت السرعة.

(الإشارة السالبة تعني اختفاء المادة المشعة).

وبترتيب المعادلة (6-3) نحصل على:

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = k\Delta t \qquad (6\text{-}4)$$

ونفهم من هذه المعادلة أن الكسر المفقود من المادة المشعة $\frac{[\Delta N]}{N}$ يتناسب طردياً مع الفترة الزمنية (Δt).

وبالطبع فإن الزمن اللازم لتفكك نصف كمية المادة المشعة يعتمد على فتـــرة زمنية تسمى بعمر النصف ($t_{1/2}$) وهي ثابتة.

ويمكن كتابة المعادلة (6-4) بصورتها التفاضلية أي أن:

$$-\frac{dN}{dt} = kN \qquad (6\text{-}5)$$

وبتكامل المعادلة (6-5):

$$-\ln\frac{N}{N_0} = kt \qquad (6\text{-}6)$$

$$-2.303\log(\frac{N}{N_0}) = kt \qquad (6\text{-}7)$$

حيث: N_0 كمية المادة عند الزمن (t_0) الصفر.

N كمية المادة عند الزمن (t).

وبترتيب معادلة (6-7) نحصل على:

$$\log(\frac{N_0}{N}) = \frac{kt}{2.303} \qquad (6\text{-}8)$$

عند مضي عمر النصف ($t_{1/2}$) فإن ما يتبقى من ذرات المادة المشعة يعادل:

$$N = \tfrac{1}{2} N_0 \qquad (6\text{-}9)$$

$$\frac{N}{N_0} = 2 \qquad (6\text{-}10)$$

وبالتعويض في المعادلة (6-8) نحصل على:

$$\log 2 = \frac{k.t_{1/2}}{2.303} \qquad (6-13)$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{k} \qquad (6-14)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad (6-15)$$

بناء على هذه المعادلة فإنه من المستحيل تفكك كل المادة المشعة.

مثال ٦ – ٤ يتحلل نظير البوتاسيوم المشع إلى الأرجون (^{40}Ar) بعمر نصف قدره ($1.2 \times 10^9 Y$). أجب عن الفقرتين التاليتين:

أ – اكتب معادلة موزونة للتفاعل.

ب – وُجد أن عينة من صخور القمر تحتوى على ما نسبته (18%) من عنصر (^{40}K) و (82%) من عنصر (^{40}Ar)، فما عمر النصف لهذه العينة ؟

الحل:

أ–
$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}\beta$$

ب–
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{1.2\times10^{9}} = 5.7\times10^{-10}$$

$$\log\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{k.t}{2.303}$$

$$\log\frac{1.00}{0.18} = \frac{5.7\times10^{-10}\times t}{2.303}$$

$$t_{1/2} = 3.0\times10^{9}\ year$$

٦-٥ تركيب نواة الذرة

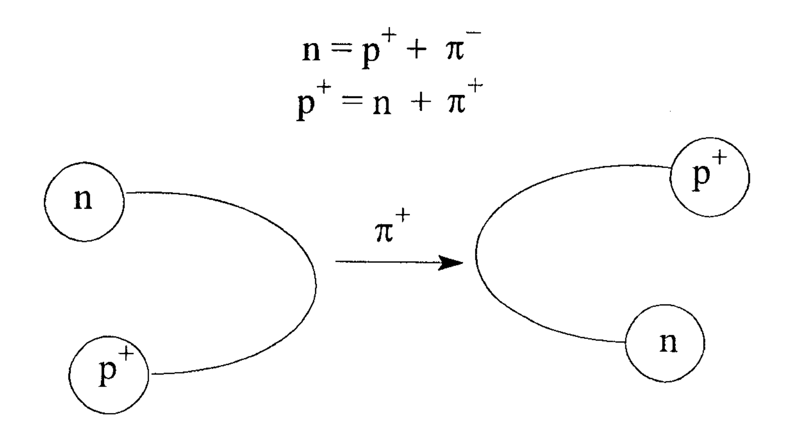
تتكون نواة الذرة من جسمين أساسيين هما البروتون و النيترون، ويعرفان بالنيكلونات (nucleons)، و للنواة شحنة موجبة تساوي عدد البروتونات التي تحتويها ويعرف هذا العدد بالعدد الذري، وتحدد الإلكترونات الخارجية الخواص الكيميائية لكل ذرة، ويعتبر العدد الذري سمة مميزة للعنصر، ويعتقد أن أنوية الذرات الثقيلة مؤلفة من بروتونات و نيترونات متماسكة مع بعضها بقوة تجاذب داخل النواة (interanuclear attractive forces)، هذه القوى تقسم إلى ثلاثة أنواع هي قوى تجاذب بين بروتون وآخر (proton– proton forces)، وقوى تجاذب بين بروتون ونيترون (neutron–proton forces)، وقوى تجاذب بين نيترون وآخر (neutron–neutron forces)، تتساوى هذه القوى الثلاث في مقدارها وتختلف في خواصها بقوة التجاذب الكهربي الساكن (electrostatic)، وبقوة الثقل (gravity)، وتكون قوى التجاذب هذه كبيرة جداً كلما صغرت المسافة بين الجسيمات المذكورة، ولكي تصل النواة لأكثر الأوضاع استقراراً يجب أن تكون قوى التجاذب أكبر من قوى التنافر الموجودة أصلاً بين البروتونات التي تحمل شحنات متشابهة (موجبة) موجودة في حيز صغير كهذا. ويبدو أيضاً أن البروتونات والنيترونات الثقيلة مرتبة في مجموعات، وموجودة في مستويات للطاقة تشبه في ترتيبها هذا للترتيب

الإلكتروني خارج النواة، و يرى علماء الفيزياء والكيمياء أن جسيمات النواة تتماسك مع بعضها بميزونات من النوع باي (π-mesons)، وهذه الميزونات عبارة عن جسيمات كتلة كل منها أكبر من كتلة الإلكترون بمقدار(273) مرة، ومنها نوع موجب الشحنة (+١) ونوع آخر سالب الشحنة (-١)، ويعرف ثلاثة أنواع من الميزونات هي:

$\pi^{\pm}$ (كتلته = 273)

و π^{0} (كتلته = 264)

ويتبادل البروتون والنيترون الميزونات بطريقة كمية ميكانيكية حيث تتواصل القوة بينهما ليظهرا وكأنهما حالتان أو مظهران لجسيم واحد، وهو النيكليون، هذا التبادل هو:



يتغير انتقال (π) البروتون لنيترون والعكس صحيح. وكل بروتون أو نيترون موجود داخل النواة محاط بواحد أو أكثر من الميزونات، وإذا اختلف عدد البروتونات أو النيترونات داخل النواة فإن النواة تنفجر وتنطلق منها جسيمات وطاقة إشعاعية كما هي الحال في العناصر المشعة.

٦ – ٥ – ١ حجم النواة وشكلها

أجرى رذرفورد (Rutherford) قياساته على حجم النواة في أثناء تجاربه على تشتت جسيمات ألفا، ووجد أن تجارب تشتت النيترون لا تنعكس بتأثير التنافر الإلكتروستاتيكي، وأوضحت تجاربه أن نصف قطر النواة يتناسب مع الجذر التربيعى لعدد النيكلونات فيها:

$r \alpha \sqrt{\text{عدد النيكلونات}}$

حيث:

r نصف قطر النواة.

ويعطى نصف القطر بالمعادلة التالية:

$$r = r_0 . A^{1/3} \qquad (6\text{-}13)$$

حيث:

A العدد الذري

r_0 ثابت نووي يساوي 1.3×10^{-13}cm

والوحدة النووية للقياس هي الفيرمي (fermi)، ويرمز لها بالرمز (F) وتساوي (1.0×10^{-13} cm)، ويبلغ نصف قطر النظير (^1_1H 1.33×10^{-13} cm).

أما نصف قطر النظير (U) فيبلغ (3.25×10^{-13} cm)، وأنصاف أقطار الذرات بما فيها السحابات الإلكترونية أكبر من حجم النويات بمقدار (2000) مرة، وقد أوضحت الدراسات أن كثيراً من النويات كروية الشكل، وهناك مجموعة منها توصف بأنها ممتدة (elongated) بحيث لا تتعدى النسبة بين القطر الأطول إلى الأقصر (1) إلى (2).

٦ – ٦ النشاط الإشعاعي Radioactivity

تتفكك نواة النظير إلى نواة أصغر أو نواة ذات (قيمة) طاقة أقل مع إصدار جسيمات ألفا أو بيتا أو إشعاعات جاما، ويحدث التفكك للنظير النقي الموجود ضمن مركبات كيميائية، وعملية التفكك هذه لا تعتمد على أي من الظروف الطبيعية كالحرارة أو حالة النظير.

٦-٦-١ أشعة ألفا Alpha Rays

تنجذب أشعة ألفا نحو المجال السالب، مما يعني أنها موجبة الشحنة، هذه الأشعة هي أنوية الهيليوم المحتوية على بروتونين ونيترونين، كما أن لها القدرة على الاختراق عند تسليطها على جسم الإنسان.

تتميز أنوية العناصر الأكتينية (الثقيلة) بانخفاض قيمة طاقة الترابط للنيكلون، ولذا فإن هذه الأنوية غير مستقرة بشكل عام بل تتفكك إلى أنوية أخف منها وأكثر استقراراً أيضاً، فنواة اليورانيوم (U) مثلاً تتفكك إلى نواة عنصر (Th) وينطلق جسيم ألفا الذي هو نواة الهيليوم:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}\alpha \qquad (19)$$

$$^{218}_{84}Po \longrightarrow ^{214}_{82}Pb + ^{4}_{2}\alpha \qquad (20)$$

ويشترط لحدوث تفكك كهذا أن تكون كتلة نواة هذا النظير أكبر من مجموع كتل كل من النظير الناتج وجسيم ألفا:

$$M_{parent} - (M_{daughter} + M_{\alpha}) > 0 \qquad (6\text{-}14)$$

حيث:

كتلة النظير الأم M_{parent}

كتلة النظير البنت $M_{daughter}$

كتلة الجسيم ألفا M_{α}

ويتحقق هذا الشرط لعديد من النظائر الأثقل من الرصاص؛ ولذا يلاحظ أن معظم النظائر الأثقل من الرصاص نشطة إشعاعياً بالنسبة لإصدار جسيمات ألفا، وتكون طاقة جسيمات ألفا الصادرة عن النظير نفسه متساوية ومساوية تقريباً للمقدار:

$$E = [M_{Parent} - (M_{daughter} + M_{\alpha})] C^2 \qquad (6\text{–}15)$$

حيث: C سرعة الضوء.

٦– ٧ أشعة بيتا Beta Rays

تتكون هذه الأشعة من جسيمات سالبة الشحنة (إلكترونات تنطلق بسرعة تزيد عن (100,000 mm/ s)) لها القدرة على أن تخترق عدة مليمترات من جسم الإنسان ولكنها لا تصل للأعضاء الداخلية، وتنتج أشعة بيتا من تحول النيترون إلى بروتون، ويجب أن تكون النسبة بين عدد النيترونات وعدد البروتونات في نواة نظير العنصر بين (1.0) للخفيفة إلى (1.6) للثقيلة.

$$\text{للخفيفة} \quad 1.0 = \frac{\text{عدد النيترونات}}{\text{عدد البروتونات}}$$

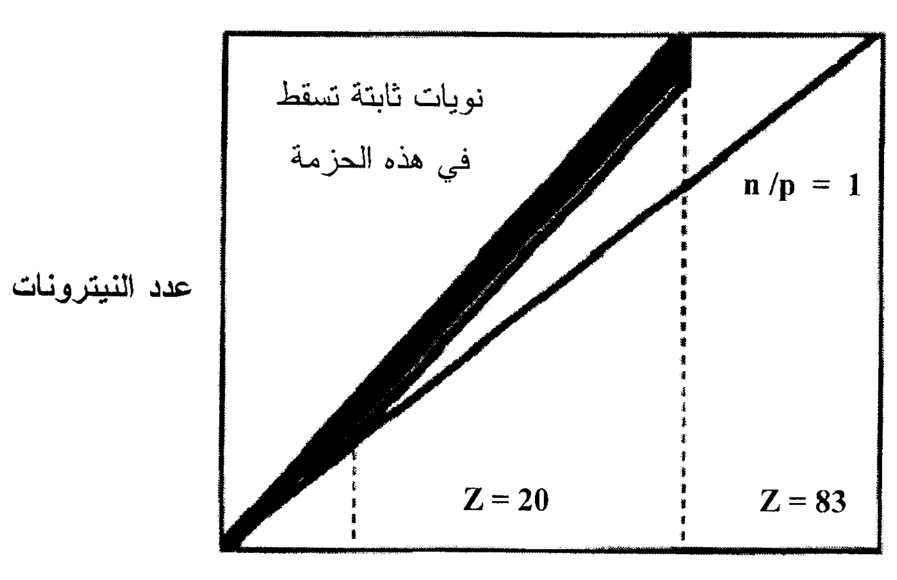
للثقيلة 1.6 = $\frac{\text{عدد النيترونات}}{\text{عدد البروتونات}}$

فمثلاً نواة العنصر ($^{12}_{6}C$) مستقرة، حيث إن نسبة النيترونات إلى البروتونات تساوي الوحدة، بينما نواة ($^{14}_{6}C$) غير مستقرة؛ لأن النسبة ~ (1.33)، وبالمثل نجد أن:

$^{133}_{55}Cs \sim 1.418$ مستقرة

$^{137}_{55}Cs \sim 1.490$ غير مستقرة

كما في الشكل أدناه:



الشكل ٦-٢ شريط الاستقرار (نسبة n/p)

٦-٧-١ أنواع تفكك بيتا Beta Decay Types

ينقسم تفكك بيتا إلى ثلاثة أنواع هي:

١- التفكك الإلكتروني Electron Decay

يحدث هذا النوع عند محاولة النواة الوصول إلى وضع أكثر استقراراً، وذلك بتحول نيترون إلى بروتون، وانطلاق إلكترون سالب الشحنة خارجاً عن النواة، وقد ثبت أنه في أثناء عملية التحول ينطلق جسيم آخر هـو النيوترينـو المضـاد (V)، وتحصل عملية التفكك هذه عند ازدياد نسبة النيترونات إلى البروتونات عن القيمـة المحددة من منحنى الاستقرار، ويمثل هذا التحول بالمعادلة التالية:

$$ {}_{0}^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}_{1}^{1}\mathrm{p}^{+} + e^{-} + \nu^{-} $$

يحدث هذا التفكك في مئات النظائر غير المستقرة (المشعة) حيث تتكون نواة عنصر جديد نتيجة لزيادة عدد البروتونات بمقدار بروتون واحد.

مثال:

$$ {}_{73}^{186}\mathrm{Ta} \longrightarrow {}_{74}^{186}\mathrm{W} + {}_{-1}^{0}e $$

$$ {}_{35}^{82}\mathrm{Br} \longrightarrow {}_{36}^{82}\mathrm{Kr} + {}_{-1}^{0}e $$

$$ {}_{12}^{27}\mathrm{Mg} \longrightarrow {}_{13}^{27}\mathrm{Al} + {}_{-1}^{0}e $$

$$ {}_{6}^{14}\mathrm{C} \longrightarrow {}_{7}^{14}\mathrm{N} + {}_{-1}^{0}e $$

٢ – التفكك البوزيتروني Positron Decay

يطلق على تفكك (β^+) وهو انطلاق إلكترون موجب (e^+) من النواة ينتج عنه بوزيترون يرمز له بــ (e^+)، ويحصل هذا التفكك إذا قلت نسبة النيترونات إلى البروتونات عن تلك النسبة المحددة من منحنى الاستقرار، وهو عبارة عن تحول أحد البروتونات فيها إلى نيترون، وينطلق نتيجة التحول جسيم موجب الشحنة يعرف بالبوزيترون، وجسيم آخر هو النيوترينو، ويمثل هذا التفكك بالمعادلة التالية:

$$ {}^{1}_{1}P \longrightarrow {}^{1}_{0}n + e^{+} + \nu $$

نيترون بوزيترون نيوترينو

توجد مئات العناصر التي تتفكك نوياتها فيقل عددها الذري بمقدار واحد، ولا يتغير عدد الكتلة، أي يتكون نظير لعنصر جديد، مثال ذلك:

$$ {}^{122}_{53}I \longrightarrow {}^{122}_{52}Te + {}^{0}_{+1}e $$

$$ {}^{38}_{19}K \longrightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e $$

$$ {}^{23}_{12}Mg \longrightarrow {}^{23}_{11}Na + {}^{0}_{+1}e $$

$$ {}^{15}_{8}C \longrightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{+1}e $$

٣ – الأسر الإلكتروني Electron Capture (or K Capture)

يحصل هذا النوع من التفكك عندما تكون النسبة بين النيترونات والبروتونات قليلة، وذلك بأسر النواة لأحد الإلكترونات الذرية القريبة منها (من غلاف K أو L

يتحد هذا الإلكترون مع أحد بروتونات النواة ثم يحدث تحول البروتون إلى نيترون دون انطلاق أي من جسيمات بيتا خارج النواة، ولكن ينطلق النيوترينو، ويمثل هذا الأسر بالمعادلة التالية:

$$ {}_{1}^{1}P + e^{-} \longrightarrow {}_{0}^{1}n + \nu $$

والملاحظ أن الأنوية القابلة للتفكك البوزيتروني يمكن أن يحدث لهـا أسـراً إلكترونياً، ومادام عدد البروتونات يقل بواحد ويزداد عدد النيترونات بواحد فالناتج يقل عدده الذري بوحدة واحدة.

مثال:

$$ {}_{-1}^{0}e + {}_{80}^{197}Hg \longrightarrow {}_{79}^{197}Au $$

$$ {}_{-1}^{0}e + {}_{18}^{37}Ar \longrightarrow {}_{17}^{37}Cl $$

$$ {}_{-1}^{0}e + {}_{4}^{7}Be \longrightarrow {}_{3}^{7}Li $$

$$ {}_{-1}^{0}e + {}_{26}^{55}Fe \longrightarrow {}_{25}^{55}Mn $$

ويمكننا حساب الطاقة المبثة مباشرة من الوزن الذري، والمثال الأخير أعلاه يبث طاقة مقدارها:

$$ 54.93805_{u} - 54.93830_{u} = {}_{25}^{55}Mn \text{ كتلة } - {}_{26}^{55}Fe \text{ كتلة} $$

$$ 0.00025 = 0.23 \text{ Mev} $$

يتسبب هذا الأسر الإلكتروني في بث الأشعة السينية (X-rays)، ويحدث عند الأسر الإلكتروني فراغاً في الغلاف (K) أو (L)، وعندما يقع إلكترون خارج هـذا الفراغ يتبعه بث للأشعة السينية.

٦ – ٧ – ٢ استخدامات التفكك الإشعاعي

للتفكك الإشعاعي عدة استخدامات ويتعذر في مثل هذا الإيجاز تغطية هذه الاستخدامات، ويمكن ذكر أمثلة لها، مثل تحديد نسبة اليورانيوم إلى الرصاص، كما يمكن تحديد عمر الصخور التي تحتوي على عنصر اليورانيوم بتحديد نسبة النظير ($^{238}_{92}U$) إلى ($^{206}_{82}Pb$)(عنصر الرصاص هو العنصر الثابت في سلسلة تحول اليورانيوم).

$$\frac{^{238}_{92}U}{^{206}_{82}Pb}$$

أما الصخور التي لا تحتوي على عنصر اليورانيوم فتُحدد تواريخها بطريقة ($K \rightarrow Ar$) باستخدام التفاعل التالي:

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

يمكن حساب عمر النصف للعظام والأخشاب بقياس نسبة الكربـــون ($^{14}_{6}C$) إلى النظير ($^{12}_{6}C$)، وينتج النظير ($^{14}_{6}C$) المشع من عملية قذف النيترون كما يتضح من المعادلة التالية:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}P$$

ويمكن أن يتفكك نظير الكربون الناتج وفق المعادلة:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}n$$

بعمر نصف قدره (5770 y).

يتأكسد النظير ($^{14}_{6}C$) إلى ($^{14}_{6}CO_2$) الذي بدوره يختلط بثاني أكسيد الكربون غير المشع ($^{12}_{6}CO_2$)، يتفكك هذا النظير المشع إشعاعياً، وفي الوقت نفسه يتكون باستمرار حتى يصل لحالة ثبات في النسبة مع ($^{12}_{6}C$)، وهي نسبة ذرة واحدة من ($^{14}_{6}C$) إلى (10^{12}) ذرة من ($^{12}_{6}C$).

يمتص النبات ثاني أكسيد الكربون من الجو في عملية التركيب الضوئي، والنسبة ($^{14}_{6}C/^{12}_{6}C$) في النبات الحي هي النسبة نفسها في الجو المحيط بها، وتبدأ عند موت النبات كمية الكربون المشع في النقصان بسبب التفكك الإشعاعي ولا يعوض عنها بامتصاص (CO_2) من جديد عن طريق النبات بسبب موته.

ذُكر آنفاً أن عمر النصف للكربون المشع ($^{14}_{6}C$)، وهو نظير باعث لجسيمات (β) يعادل (5770 y)، ويمكن تحديد عمر القطعة الخشبية بمقارنة نشاط الكربون المشع بها مع نشاط الكربون المشع في الأشجار الحية النامية.

ولقد طبقت هذه الطريقة في تحديد عمر النصف باستخدام الكربون المشع على موجودات أثرية وتاريخية.

مثال ٦ ـ ٥

تعطي عينة من الكربون من قطعة خشبية نبضات إشعاعية (Counts) تعادل (7.0) نبضات للكربون ($^{14}_{6}C$) في الدقيقة لكل جرام من الكربون، ما العمر التقديري للقطعة الخشبية علماً بأن ($^{14}_{6}C$) في القطعة الخشبية يتفكك بمعدل سرعة (15.3) في الدقيقة لكل جرام كربون؟

الحل:

عمر نصف النظير ($^{14}_{6}C$) يساوي 5770 y.

إذن:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5770y} = 1.20 \times 10^{-4} y^{-1}$$

$$\log(\frac{N_0}{N}) = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log\left[\frac{15.3 [\text{تفكك } {}^{14}_{6}C \ / \ \text{دقيقة}]}{7.0 [\text{تفكك } {}^{14}_{6}C \ / \ \text{دقيقة}]}\right] = (1.2 \times 10^{-4} y)$$

$$t = \frac{2.303 \log 2.19}{1.2 \times 10^{-4} y} = 6520y$$

٦ – ٨ إشعاعات جاما Gama Rays (γ)

تبدأ عملية الإشعاع بفقد النواة أحد جسيمات ألفا أو بيتا، والنواة الناتجة (النظير البنت) تريد الوصول لوضع أكثر استقراراً، ويتأتى هذا بفقدان النواة كمية من الطاقة على شكل إشعاعات كهرومغناطيسية تسمى بأشعة جاما ذات طول موجي قصير جداً، ويمكن الحصول على أشعة (γ) عند إثارة الأنوية المستقرة بطرق مختلفة كالتفاعلات النووية، ثم تعود هذه الأنوية المثارة إلى حالتها المستقرة بعد إصدارها الطاقة الزائدة على هيئة أشعة جاما:

$$[{}^{125}_{52}Te]^* \longrightarrow {}^{125}_{52}Te + \gamma$$

حالة مثارة　　　حالة مستقرة

التي هي عبارة عن فوتونات (موجات كهرومغناطيسية) كالفوتونات الضوئية، ولكن ترددها عالٍ، أي إن طاقتها عالية مقارنة بالإشعاعات الضوئية، ولكونها

إشعاعات (ليست أجساما مادية) لا تحمل أي شحنة فلا يمكن التحكم في مسارها أو تعجيلها باستخدام المجالات الكهربية أو المغناطيسية.

هذه الإشعاعات المبثة من نواة معينة لها طاقة محددة وقيمة (أو عدة قيم) تقابل الفرق في الطاقة بين المستويات الطاقية المختلفة في النواة، وبالتالي فإن طيف البث لأشعة جاما شبيه بطيف الانتقالات الإلكترونية الذي يقابل الفرق في الطاقة بين المستويات الطاقية في الذرة المثارة.

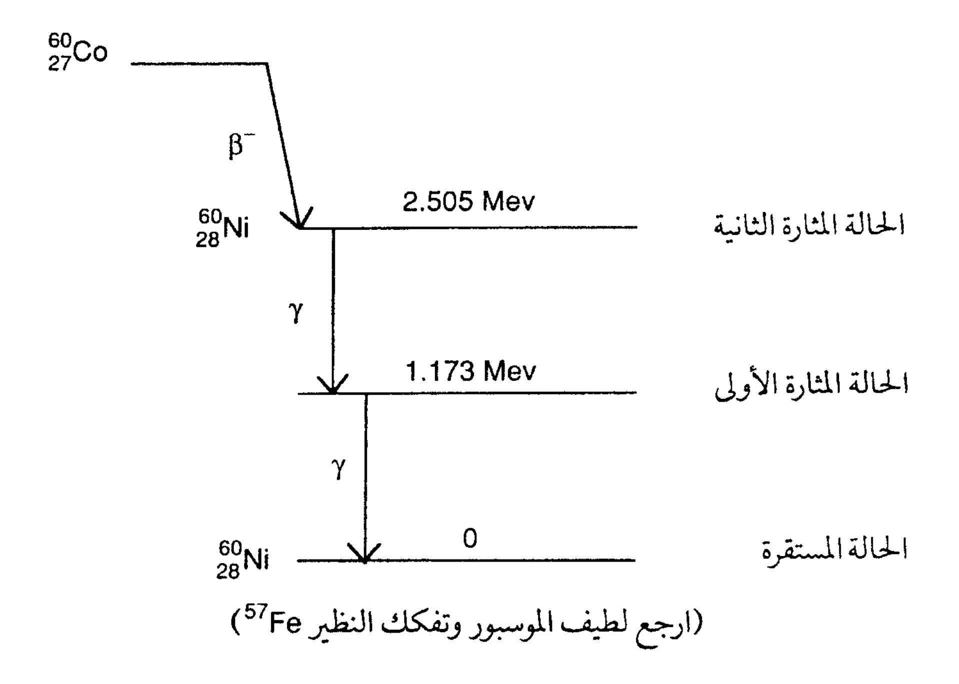
وفي أغلب الأحيان يكون هذا البث لأشعة جاما مصاحباً لكل أنواع التفكك الإشعاعي، مثال ذلك:

$$^{240}_{94}\text{Pu} \longrightarrow {}^{236}_{92}\text{U}^* + {}^{4}_{2}\text{He}$$

$$^{240}_{92}\text{U}^* \longrightarrow {}^{236}_{92}\text{U} + \gamma$$

٦-٨-١ مصدر إشعاعات جاما Sources of Gama Rays(γ)

من أهم مصادر إشعاعات جاما عنصر الكوبالت ($^{60}_{27}\text{Co}$)، والسيزيوم ($^{137}_{55}\text{Cs}$)، ويتم التفكك أولاً من نوع بيتا لتكوين نظائر النيكل والباريوم المثارة التي تتفكك نتيجة لإشعاع جاما كما يتضح فيما يلي:



(ارجع لطيف الموسبور وتفكك النظير ^{57}Fe)

الخطوات العملية:

١ – تفقد نواة الكوبالت (^{60}Co) جسيم بيتا لتتحول إلى نظير النيكل ($^{60}_{28}Ni$) في الحالة المثارة الثانية:

$$^{60}_{27}Co \longrightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^{0}_{-1}\beta \quad (2.505\,Mev)$$

٢ – تنتقل نواة النيكل ($^{60}_{28}Ni$) إلى الحالة المثارة الأولى بطاقة قدرها (1.173Mev) فيصدر عن ذلك شعاع جاما حاملاً فرق الطاقة وقدره:

$$E = 2.506 - 1.173 = 1.322\ Mev$$

$$^{60}_{28}Ni \longrightarrow {}^{60}_{28}Ni + \gamma$$

٣ – تنتقل نواة النيكل ($^{60}_{28}Ni$) من الحالة المثارة الأولى إلى الحالة المستقرة فينطلق شعاع آخر حاملاً فرق الطاقة بين الحالتين:

$$1.173 - 0.00 = 1.173 \text{ Mev}$$

$$^{60}_{28}\text{Ni} \longrightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + \gamma \; 1.173 \text{ Mev}$$

وبصفة عامة فإن طاقة الفوتون المنطلق من تحول النواة من الحالة المثارة بطاقة (E_i) إلى حالة أقل طاقة (E_f) هي:

$$\Delta E = E_i - E_f$$

٦-٨-٢ مصادر النيترونات

هناك مصادر عدة للنيترونات يمكن إيجازها فيما يلي:

١ – الراديوم– بريليوم Radium- Berylium

هو خليط من نظير كل من ($^{226}_{88}\text{Ra}$) و ($^{9}_{4}\text{Be}$)، فالراديوم نشط إشعاعياً ويصدر جسيمات ألفا، وعند تصادم جسيمات ألفا مع نواة البريليوم يحدث تفاعل نووي ينتج عنه نواة كربون، وينطلق نيترون وفق التفاعل التالي:

$$^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

ويمكن عند خلط (1.0 g) من (Ra) مع عدة جرامات من (Be) الحصول على مصدر نيترونات يعطي ما مقداره (10^7 neutrons/ s)، وتتراوح طاقة النيترونات بين (1.0-10 Mev).

٢ – مصدر النيترونات الفوتوني Photoneutron Source

يستخدم هنا أحد مصادر إشعاعات جاما بدلاً من مصدر جسيمات ألفا، فعند سقوط شعاع جاما على نواة بريليوم ينتج عن ذلك تكون جسيمين من جسيمات ألفا وانطلاق نيترون:

$$ {}_{4}^{9}Be + \gamma \longrightarrow 2\,{}_{2}^{4}He + {}_{0}^{1}n $$

ولحدوث التفاعل يجب ألا تقل طاقة إشعاع جاما عن (1.67 Mev)؛ لذا يمكن استخدام الصوديوم (^{24}Na) الذي يصدر إشعاعات جاما بطاقة قدرها (2.76 Mev) وبوضع الصوديوم (^{24}Na) مع البريليوم يمكن الحصول على مصدر نيتروني يتميز عن السابق بأن طاقة النيترونات تأخذ قيمة واحدة:

$$ Na \longrightarrow \gamma $$

$$ Na\text{-}Be \longrightarrow {}_{0}^{1}n $$

٣- معجلات الجسيمات المشحونة

يتم الحصول على نيترونات ذات طاقة محدودة؛ وذلك بقذف بعض الأنوية الخفيفة بالجسيمات المشحونة كالبروتونات أو الديرترونات المعجلة حتى طاقة معينة:

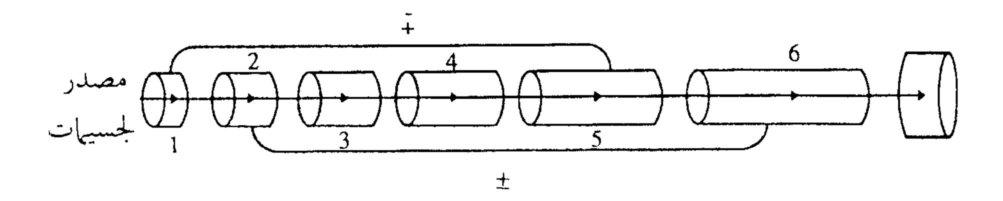
$$ {}_{4}^{9}Be + {}_{1}^{2}H \longrightarrow {}_{5}^{10}B + {}_{0}^{1}n + 4.35\,Mev $$

$$ {}_{1}^{2}H + {}_{1}^{2}H \longrightarrow {}_{2}^{3}He + {}_{0}^{1}n + 17.6\,Mev $$

$$ {}_{1}^{2}H + {}_{1}^{3}H \longrightarrow {}_{2}^{4}He + {}_{0}^{1}n + 17.6\,Mev $$

ويستخدم التفاعل لعمل مولدات النيترونات (neutron generators) حيث يتم تعجيل الديدترونات حتى طاقة مقدارها (150 kev) يقذف بها هدف من الترتيوم فتنطلق النيترونات، ويبلغ عدد النيترونات الناتجة ما مقداره (10^{11} neutron/ s).

ويتم في المعجلات الخطية تعجيل الجسيمات بتمريرها من خلال مجموعة أنابيب مفرغة، انظر الرسم أدناه:



ينجذب الجسيم ذو الشحنة الموجبة في الأنبوب رقم (1) سالب الشحنة، في هذا الوقت تكون الأنابيب الحاملة للرقم الفردي سالبة الشحنة، وتلك الحاملة للرقم الزوجي موجبة الشحنة، وعند خروج الجسيم من الأنبوب رقم (1) تنعكس الشحنات للأنابيب فيُطرَد الجسيم من الأنبوب (1) الذي أصبح موجب الشحنة الآن وينجذب الجسيم للأنبوب رقم (2) الذي صار سالب الشحنة، وبالتالي يحدث التعجيل للجسيم. وفي كل مرة يخرج الجسيم من أنبوب لآخر- تنعكس الشحنة للأنبوب- وما دامت قطبية الأنابيب تنعكس عند أوقات زمنية ثابتة، وأن سرعة الجسيمات تزداد بثبات، فلا بد من أن يزداد طول الأنبوب الثاني عن الذي يسبقه، وهكذا تخرج الجسيمات المعجلة من الأنبوب الأخير بسرعة هائلة لتصطدم بالهدف.

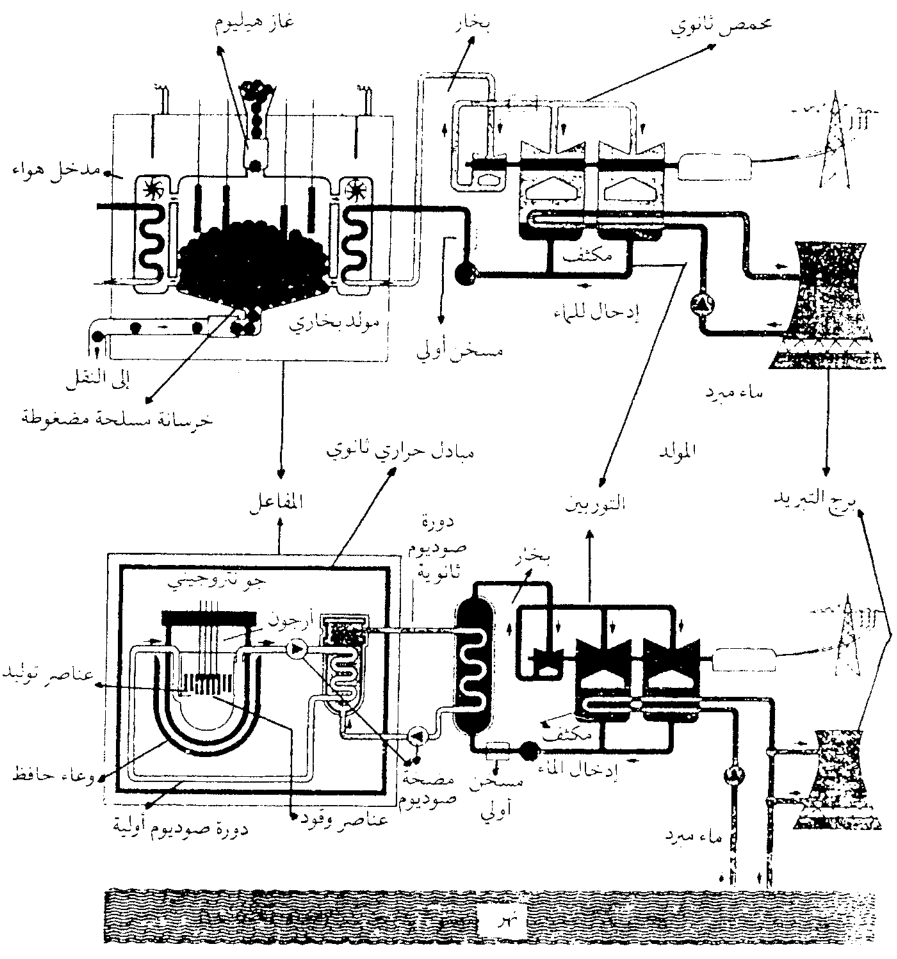
٤- المفاعلات النووية Nuclear Reactors

هي أكبر مصدر للنيترونات على الإطلاق حيث يمكن أن تتراوح كثافة التيار النيتروني داخل المفاعل ما بين ($10^{13} - 10^{14}$ neutron / s.cm^2)، وتنتج النيترونات داخل المفاعلات عن انقسام أنوية اليورانيوم كما يلي:

(أ) يؤدي انقسام نواة اليورانيوم لنواتين إلى عدد محدود من النيترونات.

(ب) يؤدي اصطدام هذه النيترونات المنطلقة بأنوية يورانيوم أخرى إلى انقسامها وانطلاق عدد من النيترونات.

(ج) يتكرر ذلك بما يعرف بالتفاعل المتسلسل (chain reaction) حيث تبدأ نواة واحدة بالانقسام وينطلق عدد من النيترونات وليكن اثنان، ثم ينقسم كل منها إلى نواة جديدة فيصبح عدد النيترونات مساوياً لــ (4)، ثم تنقسم النويات الأربع فيتضاعف عدد النيترونات المنطلقة، وهكذا إلى أن يصل عدد النيترونات إلى حد معين يجب ألا يتخطاه وإلا انفجر المفاعل (انظر شكل ٦-٣):



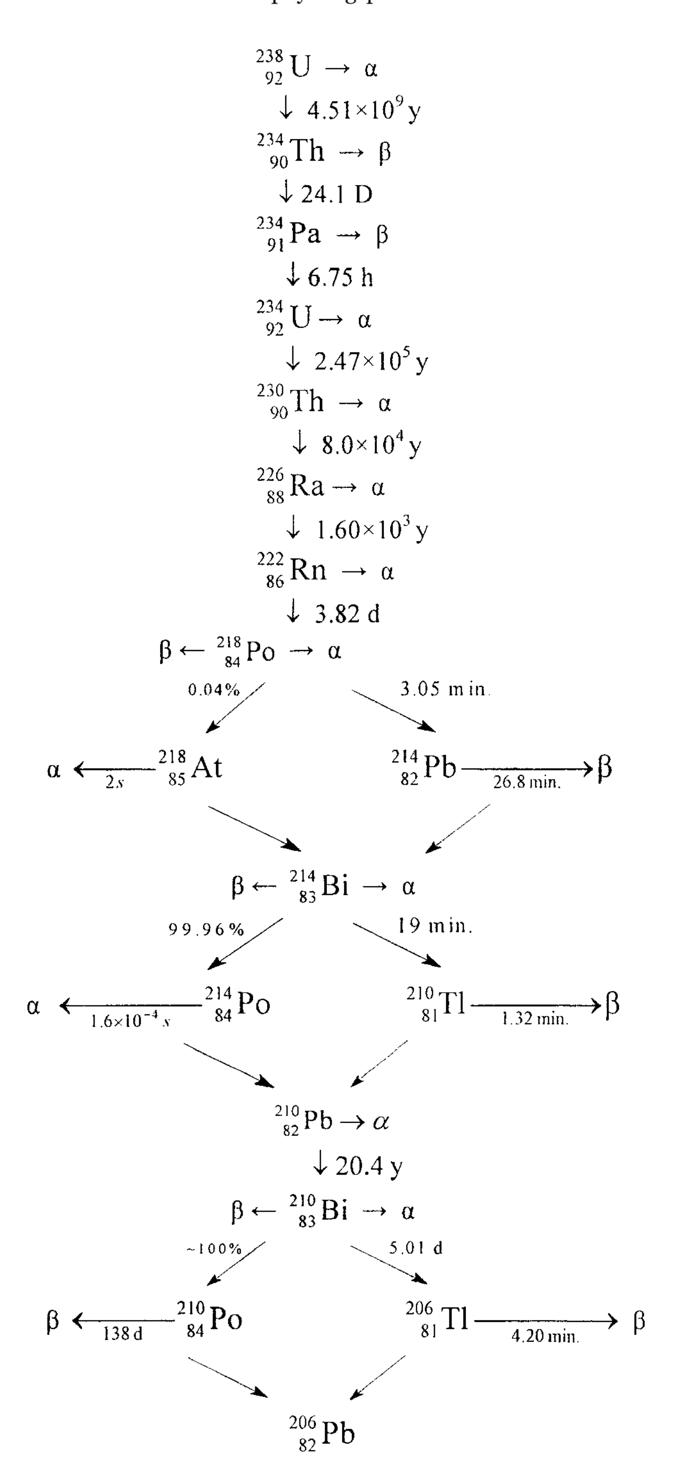
شكل ٦ـ٣ صورة للمفاعل النووي عالي الحرارة

٦-٩ السلاسل الإشعاعية الطبيعية Natural Radioactive Series

تتميز جميع الأنوية ذات العدد الذري الأكبر من (82) بالنشاط الإشعاعي، ويرجع السبب في ذلك لزيادة عدد البروتونات في النواة مما يجعل قوى التنافر الكهروستاتيكي كبيرة، وتؤدي قوى التنافر إلى تفكك هذه الأنوية مع إصدار جسيمات ألفا، ونتيجة لإصدار هذه الجسيمات تزداد نسبة النيترونات إلى البروتونات في النويات الناتجة (daughters) مما يؤدي إلى تفككها مع إصدار الإلكترونات فتصل النسبة إلى نسبة الاستقرار ولكنها تكون غير مستقرة بالنسبة لإصدار جسيمات ألفا، وهكذا حتى الوصول لأكثر الأنوية استقراراً وهو الرصاص كما في الجدول والمخطط التاليين:

جدول ٦-٢

السلسلة	عنصر نهاية السلسلة	النواة الأطول عمراً	عمرها النصفي
Th	$^{208}_{82}Pb$	$^{232}_{90}Th$	1.139×10^{10} y
U – Ra	$^{206}_{82}Pb$	$^{238}_{92}U$	4.47×10^{9} y
Ac	$^{207}_{82}Pb$	$^{235}_{92}U$	8.21×10^{6} y


$^{238}_{92}U \rightarrow \alpha$
$\downarrow 4.51\times10^{9}$ y
$^{234}_{90}Th \rightarrow \beta$
$\downarrow$ 24.1 D
$^{234}_{91}Pa \rightarrow \beta$
$\downarrow$ 6.75 h
$^{234}_{92}U \rightarrow \alpha$
$\downarrow 2.47\times10^{5}$ y
$^{230}_{90}Th \rightarrow \alpha$
$\downarrow 8.0\times10^{4}$ y
$^{226}_{88}Ra \rightarrow \alpha$
$\downarrow 1.60\times10^{3}$ y
$^{222}_{86}Rn \rightarrow \alpha$
$\downarrow$ 3.82 d
$\beta \leftarrow {}^{218}_{84}Po \rightarrow \alpha$
0.04%
3.05 min.
$\alpha \leftarrow {}^{218}_{85}At$
2s
$^{214}_{82}Pb \rightarrow \beta$
26.8 min.
$\beta \leftarrow {}^{214}_{83}Bi \rightarrow \alpha$
99.96%
19 min.
$\alpha \leftarrow {}^{214}_{84}Po$
1.6×10^{-4} s
$^{210}_{81}Tl \rightarrow \beta$
1.32 min.
$^{210}_{82}Pb \rightarrow \alpha$
$\downarrow$ 20.4 y
$\beta \leftarrow {}^{210}_{83}Bi \rightarrow \alpha$
~100%
5.01 d
$\beta \leftarrow {}^{210}_{84}Po$
138 d
$^{206}_{81}Tl \rightarrow \beta$
4.20 min.
$^{206}_{82}Pb$

مثال ٦-٦

ما الشدة الإشعاعية بوحدة (millicurie) لعينة من النظير $({}^{237}_{93}Np)$ قدرها (0.500 g) حيث يتفكك هذا النظير بفقده لجسيم ألفا وله عمر نصف $(t_{1/2} = 2.20 \times 10^6$ y)؟ اكتب المعادلة النووية للتحلل.

الحل:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{2.20 \times 10^6 y} \times \frac{1 year}{365} \times \frac{1 day}{24h} \times \frac{1h}{3600s}$$

$$k = 9.9 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Rate = k $[N_p]$

نحسب عدد المولات:

1 mol	contains	237 g
X mol	contains	0.500g

$\therefore X = 2.11 \times 10^{-3}$ mol

ثم نوجد الشدة الإشعاعية:

$$Rate = 9.9 \times 10^{-15} s^{-1} \times 2.11 \times 10^{-3} mole \times \frac{6.02 \times 10^{23} nucli}{1 \text{ mole Np}}$$

$$= 1.25 \times 10^7 \text{ disinteg - ratio } s^{-1}$$

$$Activity = 1.27 \times 10^7 \text{ disinteg - } s^{-1} \times \frac{1 \text{ millicurie}}{3.70 \times 10^7 \text{ disinteg}}$$

$$= 0.343 \text{ millicurie}$$

$${}^{237}_{93}Np \longrightarrow {}^{233}_{91}Pa + {}^{4}_{2}He$$

خاتمة:

لقد شهد عقد الأربعينيات من هذا القرن صراع التسلح المحموم بين شعوب العالم الذي انتهى آنذاك بتفجير القنبلة النووية فوق هيروشيما، وقد خلّف الحادث مأساة لا يزال ضمير العالم الحي يتألم لها، وخلال خمسين عاماً من اكتشاف ظاهرة الإشعاع استطاع العالم أن يوظف الطاقة النووية للذرات لإنتاج سلاح لم يسبق له مثيل في قوة تدميره. ولقد تطور هذا السلاح لدرجة أصبح معها مستقبل العالم في خطر جاثم. فهل يا ترى لا تؤتمن البشرية على أسرار العلم؟ وهل العلاج هو أن تحجم البشرية عن ارتياد مجالات البحث العلمي من أجل تفادي مآسٍ مستقبلية؟. إن مثل هذا الإجراء غير صحيح، وهو وفي الواقع مستحيل. فقد وضعت البشرية كل ثقتها في البحث العلمي لحل مشاكلها الآنية والمستقبلية، إلا أننا نرى أن هناك خطراً حقيقياً يوازي المنفعة المرجوة من التقنية المطورة، وليس من الحكمة الإفراط في تلك الثقة منخدعين بتلك السرعة التي حقق بها العلماء بعض المنجزات الباهرة التي أدت لحل بعضٍ من تلك المشكلات. إن هذه المنجزات ليست بالضمان الكافي الذي يجعلنا نؤمن أن العلم سيحل معظم المشكلات وبالسرعة المطلوبة ودون ضحايا.

إن المعرفة سلاح ذو حدين، فالانشطار النووي قد وظف في الدمار كما وظف لإنتاج الطاقة ولحل مشكلات الصناعة في العالم الغربي، وهذا الاستخدام السلمي سيكون خيراً للبشرية متى ما استطعنا أن نبعد شبح التلوث الإشعاعي والحراري الناتج عنه، وما حادث المفاعل النووي بتشيرنوبيل بالاتحاد السوفياتي السابق ببعيد عن الأذهان.

إننا قد نؤمن بأن العلم والمعرفة يقفان في خانة الحياد من الأخلاق والدين، إلا أنه من الضروري أن نتعلم كيف نستخدم هذه المعرفة استخداماً أخلاقياً يؤمن للبشرية بقاءها الروحي والمادي.

ثوابت فيزيائية

ثوابت طبيعية

قائمة بالأوزان الذرية للعناصر

اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري	اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري
Actinium	Ac	227.028	Hydrogen	H	1.00794
Aluminum	Al	26.98154	Indium	In	114.82
Americium	Am	243	Iodine	I	126.9045
Antimony	Sb	121.75	Iridium	Ir	192.22
Argon	Ar	39.948	Iron	Fe	55.847
Arsenic	As	74.9216	Krypton	Kr	83.80
Astatine	At	210	Lanthanum	La	138.9055
Barium	Ba	137.33	Lawerencium	Lr	260
Berkelium	Bk	247	Lead	Pb	207.2
Beryllium	Be	9.01218	Lithium	Li	6.941
Bismuth	Bi	208.9804	Lutetium	Lu	174.967
Boron	B	10.81	Magnesium	Mg	24.305
Bromine	Br	79.904	Manganese	Mn	54.9380
Cadmium	Cd	112.41	Mendelevium	Md	258
Calcium	Ca	40.08	Mercury	Hg	200.59
Californium	Cf	251	Molybdenum	Mo	95.94
Carbon	C	12.011	Neodymium	Nd	144.24
Cerium	Ce	140.12	Neon	Ne	20.179
Cesium	Cs	132.9054	Neptunium	Np	237
Chlorine	Cl	35.453	Nickel	Ni	58.69
Chromium	Cr	51.996	Niobium	Nb	92.9061
Cobalt	Co	58.9332	Nitrogen	N	14.9967
Copper	Cu	63.546	Nobelium	No	259
Curium	Cm	247	Osmium	Os	190.2
Dysprosium	Dy	162.50	Oxygen	O	15.9994
Einsteinium	Es	252	Palladium	Pd	106.42
Erbium	Er	167.26	Phosphorus	P	30.97376
Europium	Eu	151.96	Platinum	Pt	195.08
Fermium	Fm	257	Plutonium	Pu	244
Fluorine	F	18.998403	Polonium	Po	209
Francium	Fr	223	Potassium	K	39.0983
Gadolinium	Gd	157.25	Preseodymium	Pr	140.9077
Gallium	Ga	69.72	Promethium	Pm	145
Germanium	Ge	72.59	Protactinium	Pa	231.0359
Gold	Au	196.9665	Radium	Ra	226.0254
Hafnium	Hf	178.49	Radon	Rn	222
Helium	He	4.00260	Rhenium	Re	186.207
Holmium	Ho	164.9304	Rhodium	Rh	102.9055

اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري	اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري
Rubidium	Rb	85.4678	Thallium	Tl	204.383
Ruthenium	Ru	101.07	Thorium	Th	232.0381
Samarium	Sm	150.36	Thulium	Tm	168.9342
Scandium	Sc	44.9559	Tin	Sn	118.69
Selenium	Se	78.96	Titanium	Ti	47.88
Silicon	Si	28.0855	Tungsten	W	183.85
Silver	Ag	107.8682	Uranium	U	238.0289
Sodium	Na	22.98977	Vanadium	V	50.9415
Strontium	Sr	87.62	Xenon	Xe	131.29
Sulfur	S	32.06	Ytterbium	Yb	173.04
Tantalum	Ta	180.9479	Yttrium	Y	88.9059
Technetium	Tc	98	Zinc	Zn	65.38
Tellurium	Te	127.60	Zirconium	Zr	91.22
Terbium	Tb	158.9254			

جدول تحويل وحدات القياس غير الدولية إلى الوحدة الدولية (SI)

التحويل	الوحدة غير الدولية	الوحدة الدولية (SI)	الكمية
1 ft^2 = 0.9290304 m^2	ft^2	m^2	Area
1 acre = 4.046856 x 10^3 m^2	acre		
1 cm^2 = 10^{-4} m^2	cm^2		
1 hectare = 10^4 m^2	hectare		
1 gm/cm^3 = 10^3 kg/m^3	gm/cm^3	kg/m^3	Density
1 lb/ft^3 = 16.01846 kg/m^3	lb/ft^3		
1 mole e^- = 9.6485 x 10^4 C	mole electrons	coulomb(C)	Electric Charge
1 V = 1 J/C	joule/coulomb	volt(V)	Electric Polential
1 cal = 4.184 J	Calorie	joule (J)	Energy
1 L-atm = 107.3 J	L-atm		
1 erg = 10^{-7} J	erg		
1 kwh = 3.6 x 10^6 J	kilowatt-hour		
1 BTU = 1.055 x 10^3 J	BTU		
1 kg-m^2/s^2 = 1 J	kg-m^2/s^2		
1 cal/K = 4.184 J/K	Cal/K	J/K	Entropy
1 dyn = 10^{-5} N	dyne	Newton (N)	Force
1 Hz = 1 cycle/s	cycle/second	hertz (Hz)	Frequency
1 in = 0.0254 m	inch	metre (m)	length
1 mile = 1.609344 Km	mile		
1 Å = 10^{-10} m = 10^{-1} nm	angstrom		
1 micron = 10^{-6} m	micron		

تابع جدول تحويل وحدات القياس غير الدولية إلى الوحدة الدولية (SI)

التحويل	الوحدة غير الدولية	الوحدة الدولية (SI)	الكمية
1 lb = 0.45359237 kg = 16 ounces	pound		
1 t = 10^3 kg = 2204.6 lbs	metric ton (t)	Kilogram(kg)	Mass
1 ton= 2000 lb= 9.0718474 x 10^2kg	ton (short)		
1 atomic mass units =	atomic mass		
1.66056 x10^{27} kg	unit		
1 W = 1 J/s	Joule/Second	Watt (W)	Power
1 atm = 101.325 kPa	atmosphere		
1 bar = 10^5 Pa	bar		
1 mmHg = 133.322 Pa = 1 torr	mm Hg = torr	Pascal (Pa)	Pressure
1 lb/in^2 = 6.894757 kPa	lb/in^2		
1 N/m^2 = 1 kn m-s^2 = 1 Pa	N/n^2 kg/m-s^2		
1 t (°C) = K - 273.15	Celsius degree	kelvin (K)	Temperature
T (°F) = - (K) - 459.67	Fahrenheit		
	degree		
1 dyn/cm = 10^{-3} N/m	dynes/cm	N/m	Surface
			Tension
1L= 1dm^3= 10^{-3}m^3= 1.0567guartz	litre		
1 cm^3 = 1 ml = 10^{-6} m^3	cm^3	m^3	Volume
1 ft^3 = 28.31685 dm^3	ft^3		
1gal = 4gt. = 8pints = 3.785412dm^3	gallon (US)		
1 quart = 32 fluid ounces			

القيمة	الرمز	الثابت
$1.660\ 56 \times 10^{-27}$ kg	u	Atomic mass unit
$6.022\ 05 \times 10^{23}$ mol^{-1}	N_A	Avogadro constant
$1.380\ 66 \times 10^{-23}$ JK^{-1}	k = R/N	Boltzmann constant
$1.602\ 19 \times 10^{-19}$ C	e	Elementary charge
$9.648\ 46 \times 10^{4}$ C mol^{-1}	F = Ne	Faraday constant
8.314 41 JK^{-1} mol^{-1}	R	Gas constant
0.082 06 l.atm K^{-1} mol^{-1}		
$9.109\ 53 \times 10^{-31}$ kg	m_e	Mass of an electron
$5.485\ 80 \times 10^{-4}$ u		
$1.674\ 95 \times 10^{-27}$ kg	m_n	Mass of a neutron
1.008 66 u		
$1.672\ 65 \times 10^{-27}$ kg	m_p	Mass of a proton
1.007 28 u		
$6.626\ 18 \times 10^{-34}$ Js	h	The Planck constant
2.997 924 6 c 10^{8} ms^{-1}	c	Speed of light

ALPHABET TABLE

Greek letter	Greek name	English equivalent	Russian Letter	English equivalent
Α α	Alpha	(a)	А а	(a)
Β β	Beta	(b)	Б б	(b)
Γ γ	Gamma	(g)	В в	(v)
Δ δ	Delta	(d)	Г г	(g)
Ε ε	Epsilon	(e)	Д д	(d)
Ζ ζ	Zeta	(z)	Е е	(ye)
Η η	Eta	(i)	Ж ж	(zh)
Θ θ	Theta	(th)	З з	(z)
Ι ι	Iota	(t)	И и	(i, e)
Κ κ	Kappa	(k)	Й й	(e) 7
Λ λ	Lambda	(l)	К к	(k)
Μ μ	Mu	(m)	Л л	(l)
Ν ν	Nu	(n)	М м	(m)
Ξ ζ	Xi	(ks)	Н н	(n)
Ο ο	Omicron	(o)	О о	(o, o)
Π π	Pi	(p)	П п	(p)
Ρ ρ	Rho	(r)	Р р	(r)
Σ σ s	Sigma	(s)	С с	(s)
Τ τ	Tau	(t)	Т т	(t)
Υ υ	Upsilon	(u, σο)	У у	(σο)
Φ φ	Phi	(f)	Ф ф	(f)
Χ χ	Chi	(h)	Х х	(kh)
Ψ ψ	Psi	(ps)	Ц ц	(ts)
Ω ω	Omega	(ø)	Ч ч	(ch)
			Ш ш	(sh)
			Щ щ	(shch)
			Ъ ъ	g
			Ы ы	(é)
			Ь ь	9
			Э э	(e)
			Ю ю	(ü)
			Я я	(yå)

Capital	Small	Name
Α	α	Alpha
Β	β	Beta
Γ	γ	Gamma
Δ	δ	Delta
Ε	ε	Epsilon
Ζ	ζ	Zeta
Η	η	Eta
Θ	θ	Theta
Ι	ι	Iota
Κ	κ	Keppa
Λ	λ	Lambda
Μ	μ	mu
Ν	ν	nu
Ξ	ζ	Xi
Ο	ο	Omicron
Π	π	Pi
Ρ	ρ	Rho
Σ	σ	Sigma
Τ	τ	Tau
Υ	υ	Upsilon
Φ	φ	Phi
Χ	χ	Chi
Ψ	ψ	Psi
Ω	ω	Omega